

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Marius FAUVE

Chef de Laboratoire

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'huile d'isano, et de son utilisation dans l'industrie.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Décembre 1942, devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, *Président*

E. DARMOIS	} <i>Examineurs</i>
VAVON	

COMPIÈGNE

MODERN IMPRIMERIE

8, RUE LE FÉRON — 31-3728

1942

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Marius FAUVE

Chef de Laboratoire

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'huile d'isano, et de son utilisation dans l'industrie.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Décembre 1942, devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, *Président*

E. DARMOIS } *Examineurs*
VAVON }

COMPIÈGNE

MODERN IMPRIMERIE

8, RUE LE FÉRON — 31-3728

1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



MM.

Doyens honoraires . . M. MOLLIARD.
M. CH. MAURAIN.
Doyen M. P. MONTEL, *Professeur*, *Théorie des fonctions*.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	CARTAN.
		DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ . . . T Zoologie.	M. CURIE Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM. T Botanique.	G. RIBAUD T Hautes températures.
G. JULIA T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAZY T Mécanique rationnelle.
G. MAUGUIN . . . T Minéralogie.	GAULT Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY T Géométrie supérieure.	CROZE T Physique théorique et Physique céleste.
L. LUTAUD T Géographie physique et Géologie dynamique.	DUPONT T Théories chimiques.
G. BRUHAT T Physique.	VALIRON T Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS . . . T Enseignement de Physique.	BARRABÉ Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DEBIERNE . . . T Physique générale et Radioactivité.	MILLOT Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER . . . T Chimie physique.	F. PERRIN Théories physiques.
M. JAVILLIER . . . T Chimie biologique.	VAVON T Analyse et mesures chimiq.
Henri VILLAT . . . T Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS . . . T Mathématiques générales.
Ch. JACOB T Géologie.	CHATTON T Biologie maritime.
P. PASCAL T Chimie générale.	AUBEL Chimie biologique.
M. FRÉCHET . . . T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	J. BOURCART . . . Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON . . T Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE. Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTFOL T Botanique.
FOCH T Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES T Recherches physiques.
PAUTHENIER . . . T Recherches physiques.	GRASSÉ T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
De BROGLIE T Théories physiques.	PRÉVOST Chimie organique.
CHRÉTIEN Optique appliquée.	BOULIGAND Mathématiques.
PRENANT T Anatomie et Histologie comparées.	CHAUDRON Chimie (P. C. B.).
VILLEY T Mécanique physique et expérimentale.	WYART Minéralogie.
COMBES T Physiologie végétale.	TEISSIER Zoologie.
GARNIER T Application de l'analyse à la géométrie.	MANGENOT Biologie végét. (P. C. B.).
PÈRES T Mécanique rationnelle.	P. AUGER Physique.
HACKSPILL T Chimie minérale.	MONNIER Physiologie générale.
TOUSSAINT Technique Aéronautique.	PIVETEAU Géologie.
	ROCARD Physique.
	H. CARTAN Calcul différentiel.
	SCHAEFFER T Physiologie générale.
	LAFFITTE Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT

En témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

A LA CHÈRE MÉMOIRE
DE MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Les recherches ont été faites sous la Direction de M. DUPONT, je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il a bien voulu me prodiguer et l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail.

Je tiens à remercier MM. VAN DER LANDE, M. le Docteur NIJDAM, gérant de la Nourylande, d'avoir bien voulu m'autoriser à effectuer ces recherches et je leur en exprime toute ma gratitude.

Que tous ceux qui m'ont aidé, trouvent ici l'expression de mes remerciements.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Depuis une trentaine d'années, la technique de fabrication des vernis et peintures s'est développée rapidement par l'utilisation, à côté de produits de synthèse, de produits naturels inemployés dans nos régions, telles les huiles d'hévéa, d'ouïtica et les huiles siccatives dites de bois ; mais il n'y a que quelques années qu'on a essayé d'utiliser l'huile d'isano dans la fabrication des peintures et vernis.

Dès 1896, Hébert et Heim (1) avaient déjà étudié la composition de cette huile et concluaient que cette huile aurait une valeur pour la préparation des huiles cuites et vernis. Ces deux auteurs précisaient d'ailleurs les conditions dans lesquelles elle pourrait être utilisée industriellement. Malgré cela l'huile d'isano n'a jamais été employée dans la technique, ce qui est certainement dû à quelques propriétés particulières de l'huile qui en rendent l'emploi pratiquement impossible. En effet, lorsqu'on chauffe l'huile pour lui donner des propriétés siccatives, la réaction est fortement exothermique, la température s'élève spontanément et peut dépasser 400° C. ; le plus souvent de pareilles expériences se terminent par une explosion.

Cette huile présente donc une composition tout à fait particulière et nous avons appliqué nos recherches, d'une part à étudier la composition de l'huile et d'autre part à trouver des procédés pour écarter ces phénomènes dangereux et permettre l'utilisation facile dans l'industrie des vernis.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES NOIX D'ISANO

L'huile d'isano appelée aussi huile d'ongueka est l'huile présente dans les amandes des noix d'un arbre connu en botanique sous le nom d'ongueka klaineana, ou boleko, ou isano Loango ou encore onguekoa gore Pahouin ou ongueko des M. Pongués (2). Ces arbres sont assez communs au Gabon, aux environs de Libreville et on les signale dans la région de Brazzaville.

La graine est sphérique et contenu dans un noyau à paroi assez cassante. Le goût de l'amande rappelle un peu celui de la noisette, les noirs n'utilisent pas le fruit, mais les animaux en mangent volontiers.

Les graines décortiquées nous ont donné 67 parties d'amandes contre 33 d'écorces. Ces écorces contiennent 60 % de cellulose, 0,60 % d'azote ; elles brûlent très difficilement malgré leur faible teneur en cendres 0,97 % ; elles sont peu putrescibles et nous en avons conservé inaltérées, après plusieurs années, dans une allée de jardin.

Nous avons extrait industriellement l'huile par pression et les tourteaux présentaient la composition suivante :

Humidité	6,90
Matières minérales	5,02
Matières protéiques brutes	38,88
Matière grasse	22,00
Cellulose brute	20,14
Extractifs non azotés	10,94
Acidité en % de SO_4H_2	0,31
Acide cyanhydrique	néant
Matières protéiques digestibles	23,34

La valeur fourragère du tourteau est de 0 kg. 951 pour une unité.

Ces chiffres montrent que, même en poussant l'extraction de l'huile jusqu'à une valeur de quelques pour cent, le tourteau d'isano présente une bonne valeur fourragère ; comme il ne contient ni glucoside cyanogénétique ni alcaloïde, il devrait pouvoir être utilisé dans l'alimentation du bétail ; à défaut, son taux d'azote : 6,22 % en fait un bon engrais azoté.

EXTRACTION ET PURIFICATION DE L'HUILE

Extraction par pression. — Le travail d'extraction de l'huile peut se faire par pressions successives. Il faut d'abord casser les noix et séparer les amandes ; des appareils projetant les noix sur des surfaces dures en provoquent le bris tandis qu'un trieur en effectue le classement.

La première pression se fait à basse température, maximum 30° C., sur presses continues et sans trop serrer. Après broyage des écailles on fait une seconde pression à température plus élevée, 50°, et enfin on peut terminer par une troisième pression au voisinage de 70° ce qui permet d'obtenir des tourteaux à environ 10 % d'huile.

Ce procédé d'extraction offre le gros inconvénient pour les deuxième et troisième pressions d'altérer l'huile. L'huile d'isano, à chaud, est très altérable à l'air et les différentes manipulations du système par pressions successives favorisent l'oxydation.

L'huile est très visqueuse aussi la filtration offre-t-elle de sérieuses difficultés. Même en utilisant des adjuvants de filtration (kieselguhr par exemple) on ne peut arriver à filtrer l'huile d'isano qu'en la chauffant au voisinage de 100°, ce qui influe beaucoup sur les caractères de l'huile. On note en effet à cette température un dégagement gazeux en même temps qu'une augmentation de la viscosité. On peut améliorer la filtration en laissant les sédiments se séparer de l'huile par simple décantation, ces sédiments ne changent que fort peu les caractères de l'huile, leur dépôt ne nécessitant que quelques jours. Voici d'ailleurs les variations de viscosité et d'indice d'acide d'une huile d'isano en fonction du temps de contact avec les sédiments (*).

(*) Avant chaque prélèvement l'huile a été agitée avec les sédiments.

INFLUENCE DES SÉDIMENTS

Durée de contact en jours	Viscosité à 20° en poises	Indice d'acide
Au sortir de la presse	11,6	21,0
Après 4 jours	11,7	21,0
— 10 —	12,0	21,2
— 16 —	12,5	21,3
— 23 —	12,5	21,4
— 30 —	12,5	21,6
— 37 —	12,5	21,8
— 44 —	12,5	22,0
— 51 —	12,5	22,4
— 82 —	12,5	23,5

La clarification par centrifugation a été étudiée par un de nos constructeurs d'appareils de séparation centrifuge sans apporter de solution à cette question.

On améliore la filtration d'une façon remarquable en diluant l'huile d'isano avec d'autres huiles : lin, poisson, etc. Ces mélanges comme on le verra dans la seconde partie de cette étude peuvent être utilisés dans la confection des peintures et vernis.

Les essais auxquels nous nous sommes livrés en vue d'améliorer l'extraction de l'huile en torréfiant les amandes d'isano, comme cela s'effectue avec quelques autres graines n'ont donné aucun résultat positif. Au contraire, on obtient de cette manière une huile très foncée et la torréfaction est dangereuse (incendie).

Neutralisation. — La neutralisation présente les mêmes inconvénients que la filtration toujours à cause de la viscosité élevée de l'huile. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en opérant avec des solutions de soude très concentrées (30° Bé) et à température peu élevée (50° C.).

Décoloration. — Il n'est pas question ici d'employer des décolorants chimiques, l'oxydabilité de l'huile donnant naissance à des produits d'oxydation sans apporter la moindre amélioration de la couleur. De même les terres décolorantes, naturelles ou activées, n'apportent que peu ou pas de résultats. La coloration rouge de l'huile industrielle n'est pas due à une

matière colorante adsorbable, mais résulte de la formation d'un produit d'oxydation et de polymérisation des glycérides. Cette coloration se développe surtout en présence d'air et de lumière.

Extraction par solvant. — Ce procédé donne de meilleurs résultats que l'extraction par pressions. On obtient ainsi des huiles jaunes d'or, peu colorées (les huiles de pression sont colorées, dichroïques rouges et vertes). La filtration est beaucoup plus aisée l'huile étant diluée dans le solvant et avec un solvant judicieusement choisi, à point d'ébullition suffisamment bas ou ne risque pas d'altération de l'huile. Nous avons employé l'acétone, l'éther sulfurique, le tétrachlorure de carbone avec d'excellents résultats.

De cette brève étude, nous pouvons conclure que les méthodes actuelles d'extraction soit par solvant, soit par pression, nous permettent de retirer des noix d'isano une huile pure qui après traitement pourra être avantageusement utilisée dans l'industrie des vernis et peintures.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'HUILE D'ISANO (*)

L'huile d'isano se présente sous l'aspect d'un liquide épais, visqueux, jaune d'or quand elle provient de noix fraîches et est extraite par solvant, rouge à fluorescence verte dans les autres cas. Elle a une odeur particulière, forte et pénétrante, odeur qu'on retrouve atténuée dans les amandes.

A. Constantes physiques

Voici les constantes physiques que nous avons déterminées :

Densité. — Nous avons mesuré la masse spécifique à l'aide d'un pycnomètre et rapporté cette mesure à 20° en tenant compte de la diminution de la densité de 0,00067 par degré d'élévation de température. Castille (3) indique $D_{20/4}$ 0,9826 ; Hébert et Heim (4) 0,973 à 23° soit 0,975 à 20°. Nous avons trouvé 0,9770 à 20° C. pour l'huile fraîchement extraite par solvant ; les huiles industrielles plus ou moins oxydées ou polymérisées, ont une densité de plus en plus élevée (D_{20} 0,986 pour une huile de 3^e pression conservée 3 mois dans un flacon bouché exposé à la lumière du laboratoire).

Viscosité. — Dans le système CGS l'unité de viscosité : le poise, est défini comme étant la viscosité qui nécessite une force de 1 dyne pour déplacer à la vitesse de 1 cm, par seconde une couche de liquide de 1 cm² de surface par rapport à une autre couche de même surface éloignée de 1 cm.

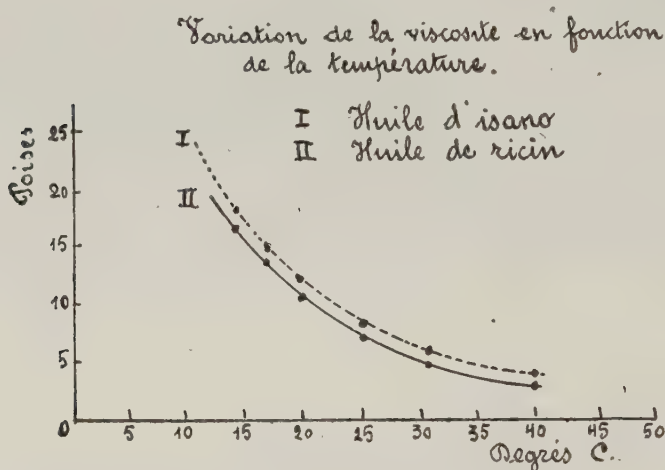
Nous avons utilisé pour nos mesures le viscosimètre de Baumé, à jaquette thermostatique, dans lequel on mesure le

(*) Pour notre étude des caractères et des propriétés de l'huile d'isano nous avons opéré sur une huile extraite à l'éther au moyen d'extracteurs Soxhlet et séchée sous vide. Les huiles que nous avons utilisées pour nos essais d'utilisation industrielle ont été extraites par pressions successives, aussi leurs caractéristiques varient quelque peu avec celles de l'huile d'étude.

temps d'écoulement du liquide dans un tube capillaire étalonné. K étant la constante du tube, d la densité du liquide et t le temps d'écoulement en secondes, $\eta = Kdt$.

La viscosité de l'huile d'isano est très élevée, 970 centipoises à 20° C. ; elle se rapproche de celle de l'huile de ricin (1020) non seulement par cette grande viscosité mais également par sa faible variation avec la température (v. courbe).

COURBE I



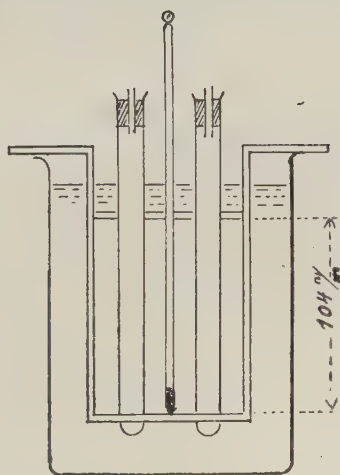
De même que la densité la viscosité varie beaucoup avec la qualité de l'huile et la manière dont elle a été extraite ; certaines huiles industrielles ont une viscosité de 14 à 15 poises à 20° C.

Mesures industrielles. — Pour les mesures industrielles, nous nous sommes servis du Noury Visco. Cet appareil est composé d'un support calibré dans lequel on dispose les tubes contenant le produit dont on veut mesurer la viscosité (tubes Pyrex 16×160), ; on utilise des billes d'acier de 2 mm. de diamètre qu'on place dans l'axe du tube et on note le temps que met cette bille à parcourir les 104 mm. qui séparent le haut du bas du support (voir figure). Les lectures sont faites à l'aide d'un chronographe au 1/10 de seconde. Cet appareil simple, robuste, de maniement facile, donne, grâce à ses caractéristiques, directement la viscosité en poises ($\pm 0,1$ poise) par simple lecture du temps en secondes et dixièmes de seconde.

Voici dans le tableau ci-dessous les résultats comparatifs obtenus d'une part la viscosité en poises et d'autre part le temps d'écoulement en secondes (47).

Comparaison entre la viscosité absolue en poises
et l'observation dans le tube à essai en secondes

Viscosité absolue en poises	Observation dans le tube à essai en secondes
9,012	8,9
16,556	16,4
21,698	21,6
31,633	31,3
36,337	35,9
40,20	40,3
44,30	44,2
54,66	54,3
61,43	62,0
69,1	69,6
86,41	86,8
130,56	129,3



Viscosimètre industriel Noury Visco

Indice de réfraction. — L'huile d'isano possède un indice de réfraction particulièrement élevé ; la dispersion de réfraction est également très grande. De toutes les matières grasses connues, seules les huiles de tung ont des indices plus élevés.

Nous avons utilisé le réfracto-dispersomètre Fery qui permet de mesurer l'indice de réfraction pour plusieurs radiations et nous avons fait les mesures pour les radiations jaune du sodium ($\lambda = 0 \mu 589$), rouge du lithium ($\lambda = 0 \mu 671$), jaune et vert du mercure ($\lambda = 0 \mu 578$) et ($\lambda = 0 \mu 546$). Nous n'avons pu faire la lecture pour la raie indigo du mercure ($\lambda = 0 \mu 436$) le liquide étant trop absorbant.

Indices de réfraction à 20° C.

λ 0,589	λ 0,671	λ 0,578	λ 0,546	λ 0,436
Na	Li	Hg	Hg	Hg
1,5068	1,5032	1,5032	1,5100	lecture non faite
Dispersion $n_{0,546}$ — $n_{0,671}$			1,5100 — 1,5032 = 0,0068	

Voici la dispersion pour :

L'huile de tung	0,0112 à 0,0118
L'huile d'abrasin	0,0105 à 0,0114
L'huile de lin	0,0056
L'huile de ricin	0,0051

L'indice de réfraction très élevé confirme que l'huile d'isano doit comporter des corps fortement non saturés.

B. Constantes chimiques

Indice d'acide	2,50
Indice d'iode	227,5
Indice de saponification	191,8
Indice de diène	97
Indice d'acétyle	69,4
Insaponifiable	0,70
Acides gras totaux	92,2
Acides saturés	3,6 %

Indice d'acide. — Il indique le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaires pour saturer les acides gras libres de 1 gr. de corps gras. Cet indice n'est pas caractéristique de l'huile

mais sa connaissance est très utile pour vérifier la qualité de l'huile ainsi que celle des produits obtenus et constater les modifications qui se produisent au cours des différents traitements.

On dissout 5 gr. d'huile dans 30 cm³ d'un mélange à parties égales de benzène cristallisable et d'alcool à 96° (préalablement neutralisé) et on titre avec la potasse alcoolique décimale avec la phénolphthaléine comme indicateur. $\frac{5,611 \times n \text{ cm}^3}{5}$ est l'indice cherché. La précision de la mesure correspond à 0,03 unités.

Indice d'iode. — L'indice d'iode est la proportion d'iode équivalente à la quantité d'halogène susceptible d'être fixé par addition sur 100 gr. d'huile.

Les auteurs indiquent pour cet indice des nombres fort différents.

Hébert et Heim.....	74 (4)
Impérial Institute	153 (5)
Castille (Wijs ½ h.)	143 (6)

Nous avons fait cette mesure par la méthode de Wijs dans laquelle on utilise une solution de trichlorure d'iode dans l'acide acétique cristallisable ; l'huile est dissoute dans le tétrachlorure de carbone. On laisse au repos dans un endroit sombre et frais, on ajoute 20 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 10 %, 100 cm³ d'eau distillée et on titre l'excès d'iode avec une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium décimale. Nous avons employé une quantité d'halogène correspondant à 300 % de la quantité à fixer (cette proportion étant celle qui donne les meilleurs résultats opératoires (7) et nous avons établi la courbe en fonction du temps de contact.

Temps
de

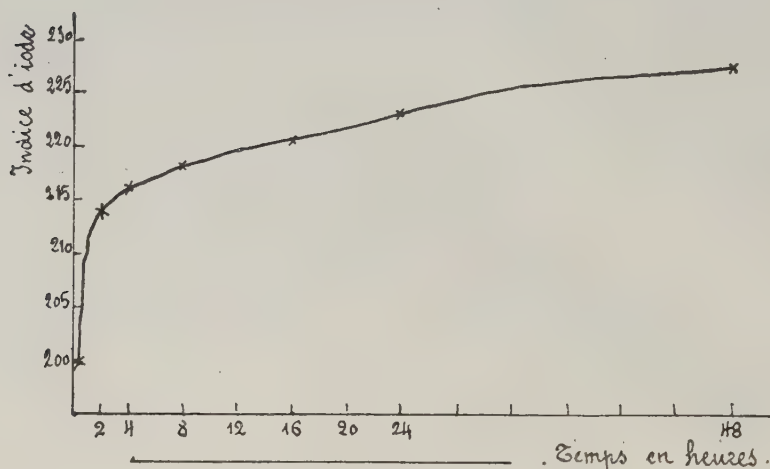
contact: ½ h. 2 h. 4 h. 8 h. 16 h. 24 h. 48 h. 96 h. 144 h.

Indice

d'iode : 199,8 214,2 216,1 218,2 220,1 223,3 227,6 226,9 227,3

Courbe de l'indice d'iode en fonction du temps.

Courbe 2



L'examen de ces résultats fait ressortir d'une façon très nette la nécessité de préciser le temps de contact et le mode opératoire pour établir la mesure de l'indice d'iode.

Indice d'iode bromométrique. — Nous avons appliqué la méthode de P. Lévy (8) pour obtenir des résultats plus rapides et constants. Rappelons cette méthode : Une quantité d'huile comprise entre 0 gr. 15 et 0 gr. 30 est étendue uniformément en couche mince sur une plaque de verre de 7 cm. × 7 cm., elle est placée pendant deux heures dans une boîte de Pétri où se trouve une coupelle contenant 8 à 10 gouttes de brome. Le produit obtenu est chauffé ensuite à l'étuve à 50-60° jusqu'à poids constant (ce qui demande environ 2 heures) pour chasser le brome absorbé physiquement. L'augmentation de poids pour cent représente l'indice de brome. En multipliant ce nombre par le rapport des poids atomiques $\frac{I}{Br} = \frac{127}{80}$ on obtient l'indice d'iode bromométrique.

En opérant avec une balance au 1/10 de milligramme les résultats obtenus sont exacts à ± 1 .

Nous avons trouvé : Indice d'iode bromométrique de l'huile d'isano 226,7, 227,1, 227,9, 227,5. Ces nombres correspondent avec l'indice d'iode trouvé avec la solution de Wijs, dans nos

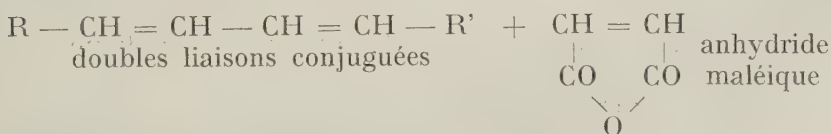
conditions opératoires, au bout d'un temps de contact au moins égal à 48 heures. Nous avons d'ailleurs vérifié l'absence de réactions de substitution selon les indications données par Lévy : On fait passer un courant d'air dans un tube où a lieu l'essai, on absorbe le brome en excès dans un laveur à tétrachlorure de carbone et fait ensuite barboter l'air dans de l'eau colorée par du rouge de méthyle. L'eau prend une coloration jaune (ce qui ne prouve pas l'absence de HBr, mais que le pH de la solution aqueuse est supérieur à 4,4, c'est-à-dire que $C_H < 4,10^{-5}$. Nous avons utilisé 50 cm³ d'eau, elle peut donc contenir au maximum $2,10^{-6}$ ions H⁺. On peut admettre que pour cette concentration l'acide bromhydrique est presque entièrement dissocié. On a donc au maximum $2,10^{-6}$ molécules HBr.

Or nous avons utilisé dans nos expériences environ 0 gr. 05 d'huile qui ont fixé 0 gr. 07 de brome, soit un peu moins de 10^{-3} molécules. La proportion de brome qui aurait pu être fixée sous la forme substituée est donc égale à $\frac{2,10^{-6}}{10^{-3}} = 2,10^{-3}$ soit 0,2 %. On peut donc dire que pratiquement il ne se forme pas de produits de substitution décelables par cette expérience.

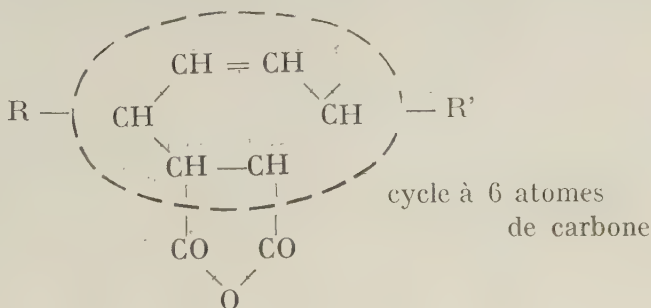
Indice de diènes ou indice de condensation maléique. —

Cet indice indique le nombre de grammes d'iode pour 100 gr. qu'il serait possible de fixer sur les doubles liaisons conjuguées contenues dans la molécule du corps gras.

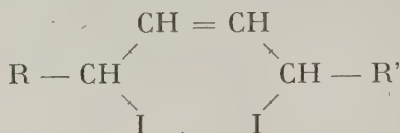
On utilise l'anhydride maléique qui réagit de la façon suivante :



Il se forme un cycle à 6 atomes de carbone avec modification de la position de la double liaison.



On hydrolyse et titre l'acide formé. On exprime le résultat en % d'iode tout comme si l'on avait fixé l'halogène d'une façon identique



Nous avons effectué la mesure de cet indice selon la méthode suivante : On pèse exactement 3 gr. de l'huile dans une fiole de 250 cm³, on ajoute 25 cm³ d'une solution fraîchement filtrée d'anhydride maléique dans le toluène à 6 %, on met une pincée de ponce en poudre et on chauffe au reflux 3 heures. On laisse refroidir quelques instants, ajoute un peu d'eau par le condenseur et on fait bouillir à nouveau 15 minutes. On laisse refroidir complètement, on ajoute 5 cm³ d'éther, puis 20 cm³ d'eau. On décante après avoir rincé la fiole à 3 reprises avec 20 cm³ d'éther et à 3 reprises avec 25 cm³ d'eau. La couche aqueuse est titrée par la soude normale en présence de phénolphthaléine. Le résultat s'exprime ainsi :

$$\text{Indice de diènes} = \frac{12,7 \times n \text{ cm}^3 \text{ soude}}{p. (\text{gr. d'échantillon})}$$

Indice d'acétyle. — Indique le nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaire à la neutralisation de l'acide acétique obtenu en saponifiant 1 gr. de corps gras acétylé.

La détermination de l'indice d'acétyle s'effectue sous la forme indiquée par Lewkowitsch (9)

Nous avons trouvé 69,4 ; Castille (10) 67.

Matières insaponifiables. — On comprend sous le nom de « matières insaponifiables » toutes les substances insolubles dans l'eau qui ne se combinent pas aux alcalis caustiques pour former des savons solubles.

Nous avons dosé les matières insaponifiables selon la méthode de Moranski et Demski (11) (extraction de la solution de savon par l'éther de pétrole) ; par la méthode Allen et Thomson (12) (extraction du savon sec par l'éther de pétrole) et par la méthode de Leys (13).

Ces dosages effectués sur un grand nombre d'échantillons nous ont donné 0,70 % de matières insaponifiables pour l'huile fraîche d'extraction et 1,25 % pour l'huile de 3^e pression. Castille (14) a trouvé un taux beaucoup plus grand 3,27. Cette teneur en insaponifiable semble d'ailleurs être en relation avec la

qualité de l'huile et varie avec la couleur, la densité et la viscosité de l'huile d'isano.

Castille y a identifié :

a) Un alcool insoluble dans l'acétone ;

b) de la phytostérine ;

c) de la stigmastérine ;

d) une huile volatile incolore, mais très instable qui brunit fortement et se polymérise en une masse non cristallisable brun foncé et transparente et qui a les caractéristiques suivantes :

Point d'ébullition 209° sous 763 mm. de mercure.

Densité à 20° C. 0,8437.

Indice de réfraction n_D^{20} 1,4999

et dont la formule serait $C^{10} H^{12}$ avec 2 triple liaisons et 1 double.

L'insaponifiable que nous avons extrait avait un indice d'iode de 280 ; étendu sur une plaque de verre ce produit séchait rapidement en donnant une pellicule très dure.

Comme nous le verrons dans l'étude des acides gras, l'insaponifiable n'est pas une constante. Sous l'action de la chaleur, au-dessus de 150° C., il y a décomposition des acides gras, libération d'anhydride carbonique et formation d'hydrocarbures. Ces faits sont liés à la composition particulière de l'huile d'isano.

Acides gras totaux. — Avec les huiles exprimées ou filtrées à chaud (100° C.) contenant des acides gras plus ou moins oxydés ou polymérisés, on ne peut utiliser l'éther de pétrole dans lequel ces acides sont insolubles. On décompose la solution de savon, ayant servi à doser les matières insaponifiables, par l'acide chlorhydrique et extrait les acides gras par le benzène cristallisable. Avec l'huile d'extraction par solvant, fraîchement extraite, on peut utiliser l'éther de pétrole, nous avons ainsi obtenu 92,2 % d'acides gras. Ces acides sont liquides, jaunâtres, d'indice de neutralisation 205,5 (poids moléculaire moyen 273) et d'indice d'iode 221,4.

Ces acides se colorent rapidement en rose puis il se produit une pigmentation rouge insoluble dans les réactifs habituels des huiles.

Acides saturés. — Ces acides dosés selon la méthode Bertram (15) nous ont donné un pourcentage de 3,6.

Indice de neutralisation 221,4 (poids moléculaire moyen 253). Castille (16) y a identifié les acides suivants : caprique, caprylique, laurique, palmitique, stéarique et arachidique.

CHAPITRE IV

SÉPARATION ET EXAMEN DE L'ACIDE ISANIQUE

Hébert (17) dans son étude sur l'huile d'isano avait déterminé la présence de trois acides non saturés :

a) Un acide liquide très oxydable, possédant pour le brome une capacité d'absorption double de celle de l'acide oléique et correspondant à l'acide linoléique ;

b) Un acide liquide jaune, possédant pour le brome une capacité d'absorption égale à celle de l'acide oléique et qui correspond aux propriétés de ce dernier ;

c) Enfin un nouvel acide solide, blanc, se colorant immédiatement en rose au contact de l'air, très altérable, possédant pour le brome une absorption double de celle de l'acide oléique et répondant à la formule $C_{14}H_{20}O_2$. Hébert a proposé de l'appeler acide isanique pour rappeler son origine.

Ces divers acides se trouveraient (d'après Hébert) en proportions suivantes dans le mélange :

Acide oléique 15 % ;

Acide linoléique 75 % ;

Acide isanique 10 %.

Les récents travaux de Bøkenoogen (18) de Castille (19) et de Alph. Steger et J. van Loon (20) sur la composition des acides gras de l'huile d'isano et la constitution de l'acide isanique ont montré qu'il n'existe pas pratiquement dans cette huile d'acides de la série en C^{14} mais ils ont trouvé un acide fortement insaturé de la série en C^{18} . C'est de cet acide, l'acide isanique ou acide érythrogénique (à cause de la facilité avec laquelle il se colore en rouge) dont nous allons nous occuper.

A. Séparation de l'acide isanique

I. *Séparation par les sels de plomb.* — C'est la méthode classique qui permet de séparer les acides liquides (non saturés)

des acides solides (saturés). Dans le cas particulier de l'acide isanique, nous avons un acide solide non saturé.

a) Sels de plomb solubles dans l'éther (21), nous obtenons 85,2 % d'acides gras présentant les caractères suivants :

Indice de neutralisation	198 (poids moléculaire 298)
Indice d'iode	220

Les acides gras des sels insolubles donnaient :

Indice de neutralisation.....	213,3 (PM 262)
Indice d'iode	165,5

b) Sels de plomb solubles dans le benzène (22) 50 cm² de C⁶H⁶ par gramme d'huile à + 8° C. On a obtenu 83 % d'acides gras.

Indice de neutralisation.....	207,8 (PM 270,0)
Indice d'iode	219

Les acides gras des sels insolubles donnaient :

Indice de neutralisation.....	209 (PM 269)
Indice d'iode	169

Nous avons pu isoler l'acide isanique des acides dont les sels de plomb sont solubles soit dans l'éther, soit dans le benzène, par cristallisation fractionnée dans l'alcool, après décomposition par l'acide chlorhydrique.

II. *Séparation par solubilité des sels de sodium dans l'acétone* (23). — Dans ce cas, la séparation est illusoire : 47 % d'acides gras des sels solubles :

Indice de neutralisation.....	198,4 (PM 282)
Indice d'iode	212,5

Les acides gras des sels insolubles donnaient :

Indice de neutralisation.....	204,5 (PM 273)
Indice d'iode	197

III. *Séparation par précipitation fractionnée des sels de baryum*. — Les acides gras totaux sont traités par l'ammoniaque étendue et précipités ensuite en ajoutant à chaque fois

le dixième de la quantité de chlorure de baryum correspondant à l'indice de neutralisation. Après décantation et lavage, le savon de baryum est décomposé par l'acide chlorhydrique, les acides gras sont lavés et séchés sur chlorure de calcium sous gaz carbonique et à l'abri de la lumière. Voici les résultats des précipitations :

N ^{os} d'ordre	Indice de neutralisation	Poids moléculaire	Indice d'iode	Point de fusion
1	209,6	267	245,4	34° C.
2	207,6	270,6	245,6	34,5
3	206,5	271	244,0	29°
4	205,5	272,5	213,0	20°
5	205,0	273	197,3	22° 5
6	203,6	275,5	195,0	liquide
7	197,5	284	202,1	liquide
8	182,5	307,5	207,0	liquide

Les trois premières précipitations sont les plus riches en acide isanique ; nous avons repris les acides gras de ces 3 fractions par l'ammoniaque diluée et refait une précipitation fractionnée. De la première fraction nous avons extrait l'acide isanique, séché par essorage à la trompe, purifié par lavage à l'alcool étendu et fait cristalliser dans l'éther.

IV. *Distillation fractionnée sous vide.* — Nous n'avons pu, sous un vide absolu de 1 mm. de mercure, obtenir l'acide isanique sans décomposition ; les acides gras dans le ballon à distillation deviennent rapidement bruns puis noirâtres.

B. Examen de l'acide isanique

Cet acide se présente sous la forme de cristaux blancs, feuilletés, de point de fusion voisin de 40° C. L'indice d'iode est très élevé 274 (méthode Lévy). Cet acide s'altère très rapidement à l'air et à la lumière, plus lentement sous gaz inerte et dans l'obscurité, en rosissant puis devenant fortement rouge. Cette altération rapide en rend l'examen difficile.

Voici les résultats trouvés par A. Steger et J. van Loon (24), (S) par Castille (25), (C) et par nous-mêmes (F).

	S	C	F
Point de fusion ...	39° C.	39°5	39°5
Indice de réfraction	n_D^{78} 1,4860	n_D^{50} 1,4915	n_D^{78} 1,4865
Densité.....	78/4 0,9095	45° 0,9309	78° 0,9085
Indice d'iode	275 (*)		274 (**)
Indice d'hydrogène	454		—
Indice de neutralisation	205		204,5
Indice de diènes ..	0		0
Pouvoir rotatoire ..		inactif	

Ce furent d'abord Steger et van Loon qui firent paraître dans le fascicule de juin 1937 de la revue *Fette und Seifen* une étude où ils démontrent que la littérature sur l'huile d'isano est complètement inexacte et où on présume un nouvel acide gras.

Bøekendogen (26) quelques mois plus tard, fit dans la même revue quelques remarques sur les différences entre ses observations et celles de Steger et van Loon. Ce fut ensuite A. Castille qui, pendant deux années, étudia l'huile d'isano dans le but de fixer la composition du nouvel acide gras.

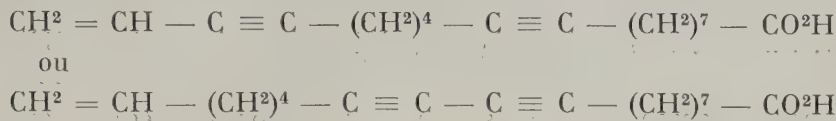
Devant les critiques apportées à leurs travaux, A. Steger et J. van Loon reprirent leur étude sur l'acide isanique (27) :

Castille (28) avait démontré que l'acide isanique était capable de fixer de fortes proportions d'hydrogène en présence de noir ou d'oxyde de platine : 5 molécules d'hydrogène sont fixées et l'acide isanique se transforme quantitativement en acide stéarique. L'analyse élémentaire en a fixé la constitution $C^{18} H^{26} O^2$. La destruction par l'ozone de l'ester d'éthyle a donné de l'aldéhyde formique, de l'acide oxalique, de l'acide adipique et le semi-ester d'acide azélaïque. Le spectre de Raman de l'ester d'éthyle

(*) Indice d'iode méthode de Wijs 24 h. et 250 % de la quantité d'halogène à fixer. On remarquera que Steger et van Loon donnent ici la durée de contact et la quantité d'halogène.

(**) Indice d'iode bromométrique, méthode Lévy.

montre une raie très sensible par ω 2261 qui est dans le champ d'oscillation du groupe acétylène. Il conclut en appliquant au nouvel acide l'une des deux formules :

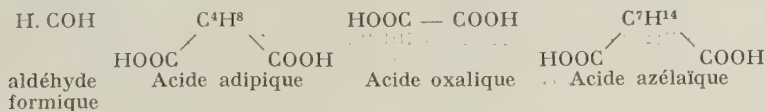


Steger et van J. Loon dans leur nouvelle étude indiquent ce qui suit : La réfraction est très grande $n_D^{78} = 1.4860$; l'indice d'iode s'accorde avec trois doubles liaisons mais l'indice d'hydrogène avec 5 de sorte que, de ces accords, on peut conclure à la présence de deux triples liaisons non saturées et d'une double liaison. La titration à l'alcali montre que cet acide appartient aussi à la série en C^{18} (poids moléculaire 275) ; le produit final d'hydrogénation est l'acide stéarique. La réfraction moléculaire d'après Lorenz et Lorentz montre une exaltation de 4,05 ; d'après cela on pourrait conclure à la présence d'un système de liaisons conjuguées dans la molécule de l'acide isanique, mais l'indice de diènes est nul, de sorte qu'on pourrait conclure à la présence de liaisons non saturées isolées. Les recherches récentes ont écarté cette contradiction apparente car dans la molécule d'acide isanique il existe un système conjugué de liaisons non saturés triples, qui ne se prêtent pas à la synthèse diénique.

L'ozonisation de l'ester d'éthyle de l'acide isanique a donné : le semi-ester de l'acide azélaïque (ce semi-ester contient le premier groupe carboxyle de l'ester isanique primitif), de l'acide adipique, de l'acide oxalique et de l'aldéhyde formique ; l'aldéhyde formique ayant été isolé comme produit de décomposition, la double liaison doit se trouver entre le 17^e et le 18^e atome de carbone (une triple liaison ne produisant aucun aldéhyde par ozonisation). En se basant sur ces résultats, les auteurs admettent de préférence la formule suivante :



Produits de
l'ozonisation :



C. Hydrogénation catalytique

Nous avons étudié l'action de l'hydrogène en présence de catalyseur sur l'acide isanique, mais comme ce corps est difficile à conserver, nos essais ont d'abord porté sur les acides gras totaux de l'huile d'isano ; ces essais nous ont permis d'en tirer la teneur probable en acide isanique et de montrer comment l'hydrogène se fixe sur les liaisons non saturées de cet acide.

Nous définirons ici l'indice d'hydrogène comme la proportion d'iode équivalente à la quantité d'hydrogène susceptible d'être fixé par addition sur 100 gr. de corps gras.

Bourguel (43-44) a étudié la transformation par hydrogénation en présence de palladium colloïdal des composés acétyléniques. De ses travaux, il résulte que l'addition de deux atomes d'hydrogène, sur une liaison acétylénique, transforme cette liaison en liaison éthylénique, et se fait en position *cis* uniquement, quand l'agent de fixation est le palladium colloïdal stabilisé par l'amidon.

Avec le nickel Raney comme catalyseur, nous n'avons pu obtenir cette transformation ; la liaison acétylénique semble se saturer en bloc sans passer par le dérivé éthylénique.

Catalyse. — Dans nos essais nous avons utilisé le nickel actif de Raney en substituant de l'alcool à l'eau de la bouillie par décantations successives, et en ayant soin de ne pas sécher le nickel qui est très oxydable et même pyrophorique à sec.

Les proportions de nickel, de matière grasse et de solvant ayant donné les meilleurs résultats sont dans les rapports suivants :

Matière grasse 25 gr., nickel 4 gr., alcool 60 cm³, éther 25 cm³.

Nous avons hydrogéné les acides gras totaux de l'huile d'isano d'une façon progressive en arrêtant le contact dès qu'une quantité déterminée se trouvait fixée.

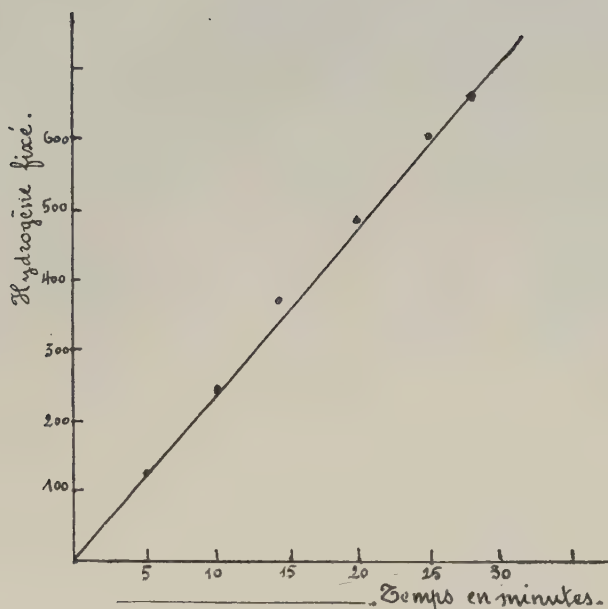
1° On fixe 654 cm³ d'hydrogène à 23° et 769 mm. sur 4 gr. 910 d'acides gras.

Voici la courbe de fixation d'hydrogène en fonction du temps. On constate que la fixation est proportionnelle au temps (courbe III).

L'indice d'iode devrait diminuer de la quantité théorique d'hydrogène fixé, évalué en iode :

$$\frac{12,7 \times 273 \times 654 \times 769}{11,2 \times 296 \times 4,91 \times 760} = 145,2$$

COURBE III



L'indice d'iode des acides gras totaux est 222, l'indice d'iode des acides hydrogénés devrait être $222 - 145,2 = 76,8$, or l'indice trouvé est 148, il correspond sensiblement à celui obtenu en retranchant de l'indice total la moitié seulement de la quantité d'iode correspondant de l'indice d'hydrogène fixé

$$222 - \frac{145,2}{2} = 149,6$$

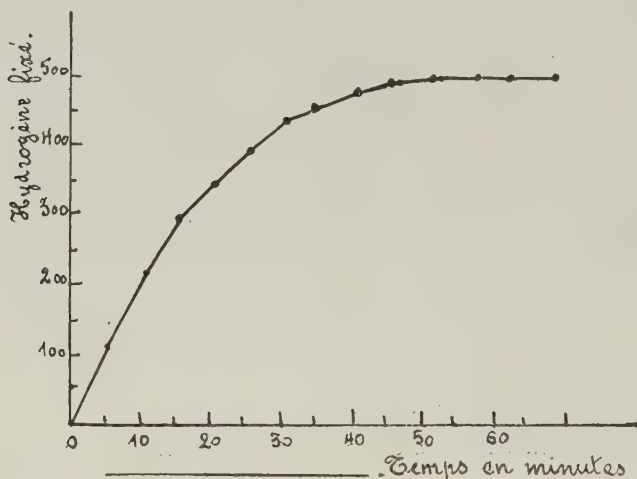
2° On fixe 426 cm³ d'hydrogène à 26°2 et 769 mm. sur 2 gr. 130 d'acides gras. La courbe de fixation d'hydrogène est encore une droite au début de la fixation mais qui s'infléchit vers la fin de la fixation.

L'indice d'iode trouvé correspond encore sensiblement à celui obtenu en retranchant de l'indice total la moitié de l'indice d'hydrogène fixé :

Indice d'hydrogène.....	209,4
Indice d'iode calculé... $222 - \frac{209,4}{2} = 222 - 104,7 =$	117,3
Indice d'iode trouvé.....	115.

3° On laisse en contact l'hydrogène avec le catalyseur et l'huile jusqu'à ce qu'il ne se fixe plus d'hydrogène. On a ainsi fixé 500 cm² d'hydrogène à 26°5 et à 769 mm. de pression sur 1 gr. 9155 d'acides gras. La courbe de fixation devient parallèle à l'axe des temps. C'est donc que dans nos conditions expé-

COURBE IV



rimementales on ne peut plus fixer d'hydrogène ; les résultats sont identiques aux précédents (v. courbe IV).

Indice d'hydrogène.....	273,1
Indice d'iode calculé...	$222 - \frac{273,1}{2} = 222 - 136,5 = 85,5$
Indice d'iode trouvé.....	84,5

Des résultats que nous venons de trouver, nous pouvons conclure que avec le nickel Raney comme catalyseur, on fixe 4 molécules d'hydrogène et qu'il reste dans la molécule une double liaison susceptible de fixer l'iode mais non l'hydrogène, dans les conditions où nous avons opéré, et l'acide isanique est devenu un isomère de l'acide oléique.

La quantité d'hydrogène fixé nous permet de calculer le nombre de triples liaisons qui ont été saturées et par conséquent de trouver le pourcentage d'acide isanique dans les

acides gras totaux de l'huile d'isano. Les deux triples liaisons d'une molécule gramme d'acide isanique, soit 274 gr. sont susceptibles de fixer 8 gr. d'hydrogène qui, exprimés en iode font $127 \times 8 = 1016$ gr. Comme on a fixé 273 gr. pour 100 gr. d'acides gras, cela revient à dire que dans les 100 gr. d'acide

gras, il y avait $\frac{274 \times 273}{1,016} = 73,6$ % d'acide isanique.

La composition des acides gras de l'huile d'isano serait voisine de la suivante :

		Indice d'iode		
Acides saturés	3 gr. 6	0	=	0
Acide oléique	22 gr. 7	92	=	20,88
Acide isanique	73 gr. 7	277	=	204,15
Soit	100 gr.	d'indice d'iode		225,03

Quand on connaît la grande altérabilité de l'acide isanique on voit que les résultats expérimentaux s'accordent avec la théorie.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES GRAS TOTAUX

La chaleur modifie profondément les acides gras, on note un dégagement gazeux important, d'autant plus grand que la température est plus élevée et que la durée de maintien est plus longue. Les gaz dégagés sont composés en grande partie d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone dans la proportion de 2 CO² pour 1 CO.

La décarboxylation ne semble donc pas s'effectuer uniquement suivant la réaction classique des acides acétyléniques :



mais également suivant

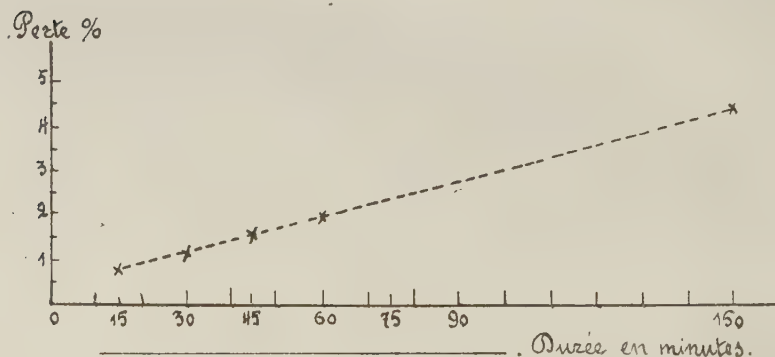
$R - CH^2 - CH^2 - CO^2H \rightarrow R - CH = CH^2 + H^2O + CO$ avec formation d'une double liaison.

Voici dans le tableau ci-dessous les résultats d'un essai de chauffage des acides gras à 190°.

N ^{os} des essais	Durée du maintien	Indice d'iode	Indice d'acidité	Perte %	% Insaponi- fiable
—	Témoin	220,5	201	0	0
1	15'	218	187,6	0,91	0,01
2	30'	214	183,8	1,24	0,05
3	45'	212	178,3	1,64	0,07
4	1 h.	211	175,9	1,93	0,12
5	1 h. 30	209	169,7	2,43	0,17
6	2 h. 30	190,5	162,6	4,41	0,26

La diminution de l'indice d'acide s'accorde avec la perte en poids (voir courbe V), mais la teneur en insaponifiable n'est sensiblement que le 1/100 de la teneur calculée. On doit en conclure que les molécules d'acide décarboxylé se polymérisent avec des molécules d'acide non décarboxylé.

COURBE V



Cette polymérisation par les triples liaisons doit donner naissance à des doubles liaisons et c'est ce que nous avons essayé de démontrer par l'hydrogénation fractionnée.

Nous avons hydrogéné la fraction des acides gras totaux maintenus à 190° pendant 1 h. 30 (N° 5 du tableau) jusqu'à cessation de fixation de l'hydrogène. Nous savons que dans

nos conditions expérimentales, l'hydrogène ne se fixe que sur les liaisons acétyléniques.

Nous avons fixé sur 1 gr. 4585 d'acides gras essai n° 5, 250 cm³ d'hydrogène à 24°5 et sous 765 mm. ce qui donne comme indice d'hydrogène fixé (exprimé en iode) :

$$\frac{12,7 \times 273 \times 765 \times 250}{11,2 \times 297,5 \times 760 \times 1,4585} = 179,5$$

L'indice d'iode a dû devenir $209 - \frac{179,5}{2} = 119,3$; c'est

ce que confirme l'indice d'iode trouvé 120,6. Cet indice d'iode correspond aux doubles liaisons des acides gras chauffés. Rappelons que l'indice d'iode des doubles liaisons des acides gras totaux est 80.

En résumé :

— L'indice d'iode des acides gras totaux était 220 ;

L'indice d'iode de l'essai n° 5 est 209 ;

L'indice d'iode a donc *diminué* de 11 par le chauffage.

— L'indice d'hydrogène (en iode) des acides gras totaux était $(220 - 80) 2 + 80 = 360$;

L'indice d'hydrogène de l'essai n° 5 est $(209 - 120) \times 2 + 120 = 298$;

L'indice d'hydrogène a donc *diminué* de 62 par le chauffage.

Si nous admettons que la diminution de 11 de l'indice d'iode total est dû à la destruction complète des liaisons acétyléniques, l'indice d'hydrogène devrait avoir subi de ce fait une diminution de $11 \times 2 = 22$. Or, cet indice a diminué de 62 soit une différence de 40 et, simultanément l'indice d'iode des doubles liaisons a augmenté de 40. C'est donc que les triples liaisons correspondant à cette augmentation d'indice d'iode ont été transformées en doubles liaisons. On peut penser que le système acétylénique conjugué se polymérise suivant le schéma suivant :



par analogie avec la polymérisation des systèmes éthyléniques conjugués. Nous verrons plus loin (2^e partie, chapitre I) que

l'huile d'isano chauffée se polymérise en donnant des produits épais et des gels ; tous ces produits ont un indice d'iode très élevé tout en étant fortement polymérisés, ce qui prouve qu'il n'y a pas saturation mutuelle et totale des liaisons non saturées.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE ISANIQUE

L'hydrogénation a été effectuée sur l'acide isanique pur que nous avons préparé par la méthode de précipitation fractionnée par les sels de baryum et avons opéré dans les mêmes conditions expérimentales que pour les acides gras totaux jusqu'à cessation de fixation de l'hydrogène. L'acide isanique sur lequel nous avons opéré ne présentait déjà plus qu'un indice d'iode de 267.

On fixe sur 871,6 mg. d'acide isanique, 287 cm³ d'hydrogène à 21° et 763 mm. Indice d'hydrogène (en iode)

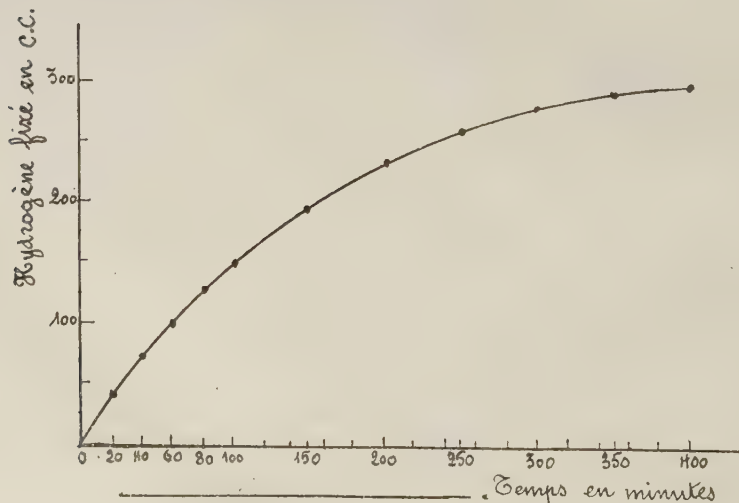
$$\frac{12,7 \times 763 \times 273 \times 287}{11,2 \times 760 \times 294 \times 0,8716} = 352$$

L'indice d'iode a dû devenir $267 - \frac{352}{2} = 91$

Indice d'iode trouvé 91,7.

Voici d'ailleurs la courbe de fixation d'hydrogène en fonction du temps (courbe V bis).

COURBE V bis



Une seconde hydrogénation du même acide a été faite en opérant par hydrogénations successives (*).

Première hydrogénation. — On fixe sur 1 gr. 9855 d'acide isanique 254 cm³ d'hydrogène à 24° C et 761 mm. de pression.

Indice d'hydrogène fixé (en iode) 133,5.

Comme nous l'avons vu plus haut, l'indice d'iode doit devenir

$$267 - \frac{133,5}{2} = 200,2$$

Indice d'iode trouvé 201,0.

Deuxième hydrogénation. — On fixe sur 1 gr. 2571 de la 1^{re} hydrogénation 182 cm³ d'hydrogène à 24° et 761 mm.

Indice d'hydrogène fixé 151.

L'indice d'iode doit passer de 200,2 à $200,2 - \frac{151}{2} = 124,7$.

Indice d'iode trouvé 125,5.

Troisième hydrogénation. — On fixe sur 0 gr. 817 de la 2^e hydrogénation 98 cm³ d'hydrogène à 24° et 759 mm.

Indice d'hydrogène fixé 124.

Pour le calcul de l'indice d'iode, nous devons réserver 93 pour la saturation de la double liaison ; les triples liaisons restant à saturer n'ont pu fixer que le double de la différence entre l'indice d'iode de la 2^e hydrogénation et l'indice d'iode de la double liaison soit :

$$(124,7 - 93) \times 2 = 63,4$$

et nous avons fixé sur la double liaison $124 - 63,4 = 60,6$

l'indice d'iode a donc dû devenir $124,7 - \frac{63,4}{2} - 60,6 = 32,4$.

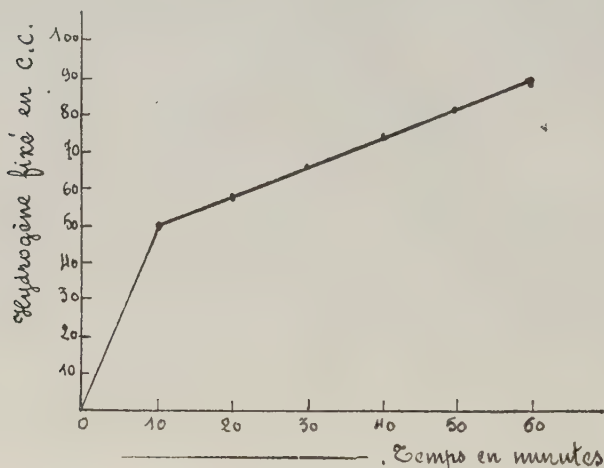
Indice d'iode trouvé 33,7.

On observe un brusque changement dans la courbe de fixation de l'hydrogène en fonction du temps. Ce changement coïncide avec le passage de la saturation des triples liaisons à la saturation de la double liaison. Comme on peut le calculer sur la courbe ci-après, l'indice d'hydrogène fixé en ce point

(*) Avant d'entreprendre l'hydrogénation successive de l'acide isanique, nous avons mis au point la méthode permettant d'hydrogéner la double liaison. Cette double liaison s'hydrogène assez facilement à la température du laboratoire en opérant dans un grand excès de solvant. Nous avons utilisé cette méthode pour les 3^e et 4^e fractions.

serait 65,8 et l'indice d'iode du produit hydrogéné à ce moment devrait être $124,7 - \frac{65,8}{2} = 91,8$. (V. Courbe VI.)

COURBE VI



4^e hydrogénation — On fixe sur 0 gr. 3282 de la 3^e hydrogénation 10 cm³ d'hydrogène à 23° et 764 mm.

Indice d'hydrogène fixé 32.

L'indice d'iode diminue comme l'indice d'hydrogène puisque l'on sature une liaison éthylénique, il devient $32,4 - 32 \approx 0$
 Indice d'iode trouvé..... 0

Si nous calculons l'indice d'hydrogène total, nous obtenons
 $133,5 + 151 + 124 + 32 = 440,5$

correspondant à 347,5 pour les $\equiv$
 et 93 pour la $\equiv$

pour un indice d'iode de 267 correspondant à 174 pour les $\equiv$
 et 93 pour la $\equiv$

on constate que l'indice d'hydrogène fixé sur les triples liaisons est sensiblement le double de l'indice d'iode

$$347,5 \approx 174 \times 2.$$

L'hydrogénation en plusieurs stades de l'acide isanique montre donc que l'hydrogénation s'effectue tout d'abord sur les triples liaisons par saturation totale de chaque triple liaison, puis enfin sur la double liaison. On ne passe pas par le composé éthylénique et ceci permet de prévoir que l'hydrogénation de l'huile d'isano ne donnera pas naissance à des produits siccatifs. Ces résultats justifient la formule de l'acide isanique.

DETERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE DE L'ACIDE ISANIQUE

En 1896, M. A. Hébert (30) dans son mémoire sur l'acide isanique avait déterminé, par la méthode cryoscopique de M. Raoult, sur une solution benzénique, le poids moléculaire de l'acide isanique. Il avait trouvé pour cette valeur le nombre 217. D'après la composition de cet acide le poids moléculaire devant être 274, il nous a paru intéressant de vérifier l'exactitude de ce nombre avec les méthodes cryoscopiques actuelles.

M. Y. Doucet, spécialiste de la cryoscopie de précision (31) a eu la grande obligeance de mesurer les abaissements moléculaires et d'en tracer les courbes. Voici ses résultats ainsi que les modes opératoires :

1° Le solvant employé est le benzène dont la constante cryoscopique

$$\lambda_0 = 0,001988 \frac{278,5^2}{30,11} = 5,121.$$

Méthode d'équilibre. — On utilise environ autant de benzène liquide que de cristaux, l'adiabatisme étant réalisé par un vase Dewar argenté, fermé par un bouchon de liège, l'agitation étant otative.

Mesure des températures. — On se sert d'un thermomètre Roberteau au 1/100 et la lecture des 1/1000 est faite au moyen d'un viseur.

Mesure des concentrations. — On prélève de 50 à 80 cm³ qui sont pesés dans un flacon à tare bouché, puis évaporé à l'étuve vers 50 à 60° en 24 à 36 heures. (Dans le vide l'évaporation est trop rapide et il y a des projections occasionnant des pertes de poids). L'acide commence à rougir dès que le liquide est évaporé ; ceci n'entraîne aucune erreur puisque ce fait résulte d'une réaction photochimique (32).

On trouve p gr. d'acide dans P gr. de solution ; la molarité exprimée en molécules pour 1.000 gr. de solution est :

$$m = \frac{1.000 p}{274 P}$$

Les mesures sont exprimées dans le tableau ci-dessous :

θ en 1/1000	18	24	26	31	70	89	94
m en 1/1000	7,15	9,29	10,07	11,71	25,58	30,80	32,97
θ/m	2,52	2,58	2,58	2,65	2,74	2,89	2,85

Résultats. — La courbe des abaissments moléculaires décroît de 2,95 à 2,58 pour des concentrations allant de $m = 0,035$ à 0,005 ; elle passe à l'origine par $\lambda_0 \times 2$ (courbe VII), mais la cryoscopie des acides dans le benzène donne presque toujours une anomalie particulière, molécules associées et on mesure en fait l'abaissement cryoscopique d'une molécule double.

La masse moléculaire de l'acide isanique est donc 274 et la formule brute serait $C^{18} H^{26} O^2$.

Nous avons vérifié ce résultat en utilisant l'acide acétique, comme solvant, dans lequel l'anomalie ne se produit pas.

2° Le solvant employé est l'acide acétique.

Constante cryoscopique. — D'après les valeurs de T_f et de L données par les « Tables critiques », on a :

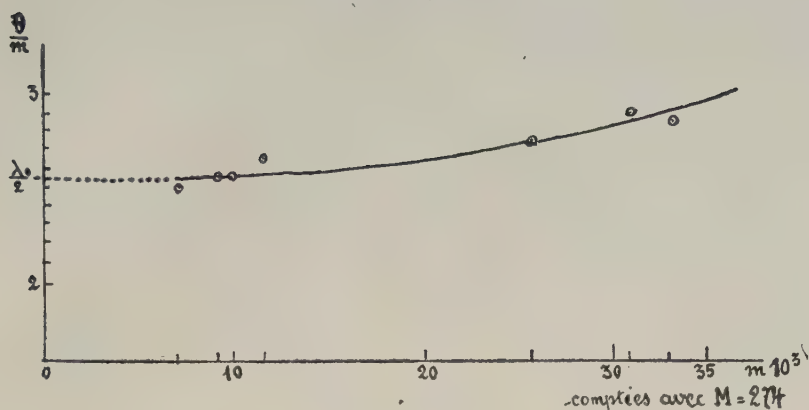
$$\lambda_0 = 0,001988 \times 289,4/44,7 = 3,72 \text{ cal. gr.}$$

D'après Parks et Kelley (49) on aurait $L = 48,68$ ce qui conduirait à $\lambda_0 = 3,42$.

Différents auteurs donnent comme valeur expérimentale 3,9. Mais ils opèrent par la méthode de surfusion ce qui entraîne de grosses erreurs sur l'abaissement de température, à cause de l'hygroscopicité de l'acide acétique.

Mode opératoire. — La méthode d'équilibre qui permet la prise de température de fusion du solvant pur immédiatement avant l'addition de la substance élimine l'erreur qu'entraîne une absorption d'humidité. Le Dewar est fermé aussi bien que possible, l'agitation rotative introduit peu d'air ; en fait le palier de température est fixé au 1/1000 de degré près pendant

COURBE VII

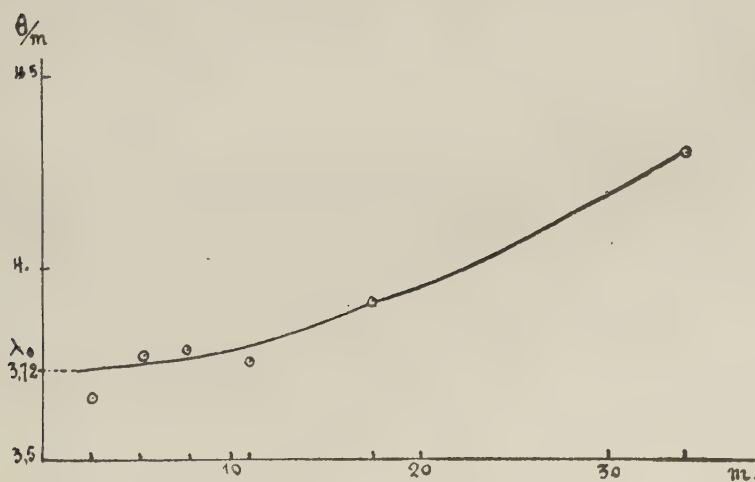


10 à 15 minutes, alors que d'une mesure à une autre la température d'équilibre solvant pur-cristaux varie de plusieurs 1/100 de degré. Voir à ce sujet les résultats contradictoires obtenus par Berlande (50).

La température est mesurée par un Roberteau au 1/100 sur lequel on lit les 1/1000. A la température de 15° C il n'y a pas de correction de graduation.

La concentration est déterminée sur un prélèvement de 50 à 80 cm³. Un autre prélèvement de contrôle est fait. Evapo-

COURBE VII bis



ration à l'étuve à 80° C. On trouve p , gr. de substance dans P gr. de solution acétique, toutes corrections de poussée de l'air faites. Le molarité est :

$$m = \frac{1.000 p}{274 P}$$

Résultats. — L'abaissement moléculaire est une fonction légèrement croissante de la concentration. La courbe passe à l'origine par la valeur de la constante cryoscopique de l'acide acétique, ce qui confirme la masse moléculaire

$$M = 274$$

(v. courbe VII bis)

θ en 1/1000	10	17	30	41	68	146
m en 1/1000	2,73	4,51	7,94	10,94	17,42	33,90
θ/m	3,66	3,77	3,78	3,75	3,90	4,31

CHAPITRE V

CONCLUSION

Nous nous sommes efforcés de montrer la nature et la composition de l'acide particulier — acide isanique — contenu dans l'huile d'isano dont nous avons relevé les nombreuses analogies avec les acides ou hydrocarbures acétyléniques :

1° Les hydrocarbures α diacétyléniques (α diynes) $R - C \equiv C - C \equiv C - R'$ ne fixent nettement que 4 atomes de brome (33) ; la réfraction moléculaire présente une exaltation ; celle-ci est due au voisinage de deux triples liaisons, puisque les carbures ayant aussi deux triples liaisons mais éloignées sont normaux à cet égard. Nous avons montré que l'acide isanique ne fixe nettement que 4 atomes de brome sur les triples liaisons et la réfraction moléculaire présente une exaltation de 4,05 (34) due aux triples liaisons conjuguées.

2° L'acide diacétylène dicarboxylique (hexadiyne dioïque) préparé par Baeyer (35) est instable à la lumière qui le colore fortement en rose rouge et devient explosif à partir de 177°. L'acide isanique irradié se colore fortement en rose intense qui devient rouge ; il se décompose en dégageant brusquement une grande quantité de gaz vers 310°.

3° L'acide isanique se décarboxyle à la chaleur avec facilité par perte d'une molécule de CO^2 en donnant un hydrocarbure (que nous n'avons pu isoler puisqu'il doit se polymériser avec l'acide non décarboxylé) ; il se comporte donc comme les acides $\alpha \beta$ acétyléniques (36).

4° L'hydrogénation catalytique transforme l'acide isanique en acide stéarique en fixant la quantité théorique d'hydrogène correspondant à la saturation des triples liaisons, et de la double liaison, tout comme Lespiau et Vavon (37) ont transformé l'octane diyne 2,6 dioïque 1,8 en acide subérique.

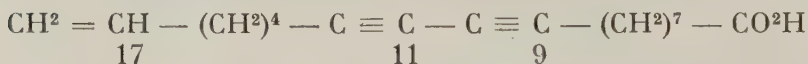
5° Les hydrocarbures à la fois acétyléniques et éthyléniques se polymérisent rapidement ; on a bientôt un gel puis

une résine (45). Quoique n'étant pas un hydrocarbure, l'acide isanique diacétylénique éthylénique se polymérise rapidement à la chaleur en donnant des produits résinoïdes.

6° Le spectre Raman de l'ester d'éthyle (29) montre une ligne très sensible par ω 2261, qui se trouve dans le champ d'oscillation du groupe acétylène. (Bourguet et Daure, et Mlle Grédy, 46).

L'analyse élémentaire, l'étude des produits d'ozonisation l'hydrogénation successive nous ont fixé sur sa composition, aussi pouvons-nous conclure nettement que l'acide isanique fait partie du groupe des acides, peu nombreux et peu connus, acétylénique-éthylénique.

L'acide isanique est donc l'octodécaène 17 diène 9,11 oïque



Cet acide confère à l'huile d'isano des propriétés particulières souvent dangereuses, mais les transformations dues à la chaleur doivent nous permettre d'obtenir des produits intéressants dans l'industrie des vernis, en dirigeant et réglant ces transformations pour éviter tout danger. C'est le but de la seconde partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE ET APPLICATION INDUSTRIELLE

Comme nous l'avons fait remarqué au début de ce travail, la constitution particulière de l'huile d'isano lui confère des propriétés spéciales sous l'action de la chaleur.

Voici un exemple du comportement de l'huile d'isano avec un chauffage très prudent au bain d'huile :

Vers 95° on note un dégagement de bulles qui se continue jusqu'au voisinage de 200°. A cette température, l'huile brunit brusquement ; à 220° quelques grosses bulles apparaissent tandis que le brunissement s'accroît. A 232° on diminue la température du bain d'huile mais la température de l'huile continue à monter suivant les chiffres du tableau ci-dessous :

Heure	Températures		Observations
	Huile	Bain de chauffage	
14 h. 56	232	239	le brunissement s'intensifie
14 h. 57	237	237	
14 h. 58	242	233	
14 h. 59	245	229	gélification complète
15 h.	250	221	

A 250° il se forme de grosses bulles qui restent dans la masse gélifiée ; la température continue à monter doucement jusqu'à 260° (bain d'huile de chauffage 200°) puis brusquement dégagement abondant et violent de fumées blanches et carbonisation de l'huile sans flammes. Si on n'avait pas diminué la température du bain d'huile, on aurait eu une réaction très violente, l'huile aurait été projetée brutalement hors du tube avec explosion et cokéification instantanée.

Nous avons examiné la façon dont l'huile d'isano se comporte aux températures inférieures à 237° C.

CHAPITRE I

TRAITEMENT DE L'HUILE PAR LA CHALEUR

Résultats expérimentaux

Les essais ont été effectués de la façon suivante : dans un bain d'huile de colza, maintenu à la température constante de l'expérience, on immerge le tube contenant l'huile d'isano (fig. 1). Après équilibre de température ce qui demande environ une minute, on laisse le tube le temps désiré ; on le retire et le refroidit dans un courant d'air.



Fig. 1

I. Maintien à 100° C

On a fait varier la durée du maintien de 6 heures à 192 heures ; les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

Durée à 100° en heures	0	6	14	24	48	96	192 (**)
Densité à 20° C	0,9830	0,9836	0,9848	0,9863	0,9878	0,9886	0,9917
Viscos. à 20° C en poises ..	13,4	16,0	17,4	19,0	23,8	28,8	98,0
Indice d'acide	20,68	20,65	20,62	20,12	19,08	18,65	16,20
Indice d'iode	213,6	212,8	212,0	210,4	208,2	205,9	201,9
Indice de saponification ..	207,8	203,6	200,5	199,5	198,6	197,6	196,8
(*) Siccativité (av. siccât.)	37 j.	35 j.	34 j.	32 j.	30 j.	25 j.	9 j.
Siccativité (sans siccatif) ..	50 j.	45 j.	43 j.	40 j.	37 j.	32 j.	15 j.

On constate que la couleur devient de plus en plus foncée, passant du rouge pâle au rouge foncé puis au brun-rouge. La viscosité augmente en même temps que la densité. Le fait marquant est la diminution de l'indice d'acide ; on note également une amélioration de la siccativité en fonction du temps de maintien (*).

II. Maintien à 150° C

La durée du maintien a été comprise entre 3 heures et 24 heures, les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après :

(*) L'addition de siccatif a été faite dans tous nos essais en ajoutant pour 100 gr. d'huile, 1 cc. 5 d'une solution de naphthénates de plomb, cobalt et manganèse dans l'essence de térébenthine ; l'huile contient donc 0,125 % de Pb ; 0,0075 % de Co et 0,0075 % de Mn.

(**) Cet échantillon présentait après 190 heures une peau superficielle.

(*) La siccativité des échantillons a été mesurée en étendant sur une plaque de verre de 9 cm. sur 12 cm., en une couche aussi régulière que possible 1 mgr. d'huile par cm² de surface. On note le moment (dust point) où une pointe de verre passée sur la plaque ne laisse plus un trait continu mais une ligne ponctuée.

MAINTIEN A 150° C

Durée du maintien en heures	3	6	12	24
Densité à 20° C	0,9849	0,9870	0,9948	non mesurable
Viscosité à 20° C en ... poises	15	22	41	env. 3.000
Indice d'acide	19,75	19,30	19,12	15,76
Indice d'iode	209,3	205,0	201,9	197,3
Indice de saponification.	210,4	206,3	204,0	201,7
Siccativité (avec sicca- tif)	35 j.	25 j.	15 j.	3 j.
Siccativité (sans sicca- tif)	42 j.	39 j.	26 j.	6 j.

Au bout de 31 heures à 150°, la peau superficielle qui commence à se former vers la 10^e heure va en s'épaississant de plus en plus. Il se forme une pâte épaisse qui de la surface gagne la profondeur et se transforme en une prise en masse de l'huile. Cette masse élastique peut se couper au couteau. A noter l'épaississement rapide de la 12^e à la 24^e heure qui correspond à un abaissement sensible de l'indice d'acide.

L'amélioration de la siccativité semble plus être le fait de la viscosité élevée que d'une modification de structure

III. Maintien à 190° C

Cette température ne peut être maintenue pendant plusieurs heures, l'huile se gélifiant en moins de 90 minutes. Le tableau ci-dessous indique les résultats trouvés :

MAINTIEN A 190° C

Durée en minutes	10	20	40	75
Densité à 20° C.....	0,9862	0,9871	0,9887	0,9982
Viscosité à 20° C en poises	17	30	55	106
Indice d'acide	21,3	20,6	19,6	18,9
Indice d'iode	206,6	203,2	196,4	180,2
Siccativité (avec siccatif)	11 j.	8 j.	6 j.	4 j.
Siccativité (sans siccatif)	20 j.	16 j.	12 j.	8 j.

L'indice d'acide diminue toujours en fonction de la durée du maintien et l'indice d'iode a subi une diminution beaucoup plus grande que dans les essais aux températures inférieures. La durée du maintien doit ici s'exprimer en minutes ; si on prolonge il y a gélification.

IV. Maintien à 200° C

MAINTIEN A 200° C

Durée en minutes	5	10	20	45
Densité à 20° C	0,9894	0,9907	0,9931	0,9970
Viscosité à 20° C en poises	21	35	62	114
Indice d'acide	21,20	21,07	20,29	19,39
Indice d'iode	214,8	212,2	205,5	203
Siccativité (avec siccatif)	10 j.	8 j.	6 j.	3 j.
Siccativité (sans siccatif)	17 j.	15 j.	12 j.	9 j.

V. Maintien à 225° C

Durée en minutes	2	4	6	8
Densité à 20° C.....	0,9951	0,9970	1.000	gélifié
Viscosité à 20° C en poises.....	77	115		
Indice d'acide	21,13	20,48	20,15	
Indice d'iode	215,5	211,5	208,9	
Siccativité (avec siccatif)	7 j.	4 j.	2 j.	
Siccativité (sans siccatif)	14 j.	8 j.	6 j.	

VI Maintien à 235° C

Durée en minutes	1	2	3
Densité à 20° C.....	0,9958	1,000	gélifié
Viscosité à 20° C.....	non mesurable		
Indice d'acide	19,5	19,15	
Indice d'iode	195,3	190,6	
Siccativité (avec siccatif) .	22 h.	15 h.	
Siccativité (sans siccatif).	6 j.	2 j.	

L'examen de ces tableaux montre que l'huile d'isano subit par la chaleur une modification d'autant plus rapide que la température est plus élevée. L'indice d'iode varie peu, mais la diminution de l'indice d'acide est considérable par rapport à l'augmentation de la viscosité; le taux d'insaponifiable devient de plus en plus grand, comme on l'avait déjà remarqué dans l'étude des acides gras; il y a là une véritable transformation de l'huile avec production d'un corps nouveau soluble dans l'huile non transformée. On peut admettre que la chaleur décompose le glycéride d'acide isanique en acide libre et glycérine décomposée; l'acide libre se transforme

par perte de CO^2 en hydrocarbures acétyléniques plus ou moins polymérisés.

Ce n'est que vers 235° et pour un maintien très court à cette température qu'on voit apparaître la siccativité rapide mais les difficultés d'exécution sont trop grandes pour que l'on puisse prévoir une application industrielle directe.

Action de l'oxygène

Par action de l'oxygène dans la technique des huiles; on entend l'action apportée par l'oxygène soit à l'état de gaz seul soit à l'état dilué. Le plus souvent cette action se fait par soufflage d'air et à une température voisine de 100° .

Nous avons opéré à 90° en soufflant de l'air dans l'huile d'isano à l'aide d'un petit compresseur terminé par un serpentín percé de petits orifices orientés de haut en bas (fig. 1).

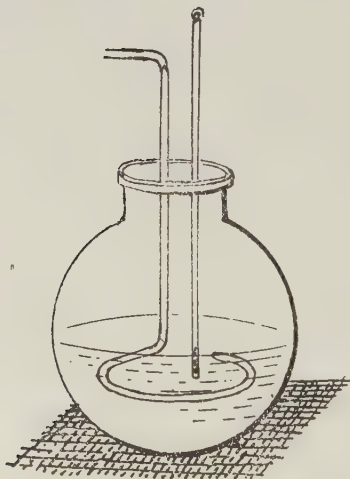


Fig. 1

Voici l'épaississement obtenu en fonction du temps de soufflage ainsi que les variations d'indices d'acide et d'iode.

Durée du soufflage en heures	Viscosité en poises à 20° C	Indice d'acide	Indice d'iode
4	19,2	21,2	206
8	26,6	21,5	203,5
12	33,1	21,6	201
16	48,7	22,2	199
20	63,0	22,4	197,5
24	123,0	22,6	196
28	234,0	22,9	194
32	408,0	23,2	191,5

L'huile d'isano, fortement insaturée s'épaissit beaucoup plus rapidement que l'huile de lin traitée dans les mêmes conditions (au bout de 32 heures l'huile de lin a sa viscosité augmentée d'environ 30 poises); l'indice d'acide augmente peu mais d'une manière régulière, l'indice d'iode diminue régulièrement au fur et à mesure que l'oxygène se fixe sur les valences libres des liaisons non saturées.

On n'observe aucun changement entre la siccativité de l'huile soufflée et l'huile de départ, aucun échantillon n'a été sec en moins de 35 jours (avec siccatif).

Les produits obtenus semblent pouvoir être utilisés comme plastifiants.

Action du soufre

En essayant de fixer le soufre au lieu de l'oxygène dans la molécule de l'huile d'isano, on est obligé d'opérer à une température assez élevée. Au-dessous de 150° C il n'y a pas réaction, mais simplement mélange de l'huile et du soufre qu'on peut aisément séparer. En introduisant le soufre vers 150-160°, avec précautions, et en maintenant rigoureusement constante la température, il y a réaction entre le soufre et l'huile; malheureusement ces essais se terminent presque toujours

par une réaction soudaine et brutale dès que l'on dépasse 10 % dans la quantité de soufre introduit.

Nous avons obtenu de cette manière des masses élastiques, présentant l'aspect du caoutchouc mousse et souvent partiellement carbonisées.

Action du chlorure de soufre

Le chlorure de soufre se combine à faible température. La réaction s'amorce déjà dès la température ambiante mais c'est au voisinage de 35° qu'il est le plus facile d'opérer. On ne peut introduire plus de 7 cm³ de protochlorure de soufre dans 100 gr. d'huile. Voici d'ailleurs le comportement de l'huile avec ce réactif.

Dès qu'on ajoute une faible quantité de chlorure de soufre, il se produit un net épaissement de l'huile tandis que la température monte. On refroidit pour maintenir constant à 35° C. En continuant doucement l'introduction, la masse devient gélatineuse et prend l'apparence du caoutchouc ; on note un dégagement gazeux intense quand on a introduit 6 cm³ pour 100 gr. d'huile ; la masse devient de plus en plus épaisse ; à 7 cm³ la masse est devenu presque complètement solide. On arrête l'introduction mais quelques minutes après il se produit un très abondant dégagement gazeux.

Les produits obtenus sont élastiques et peuvent être utilisés comme factices dans l'industrie du caoutchouc.

CHAPITRE II

UTILISATION DE L'HUILE D'ISANO

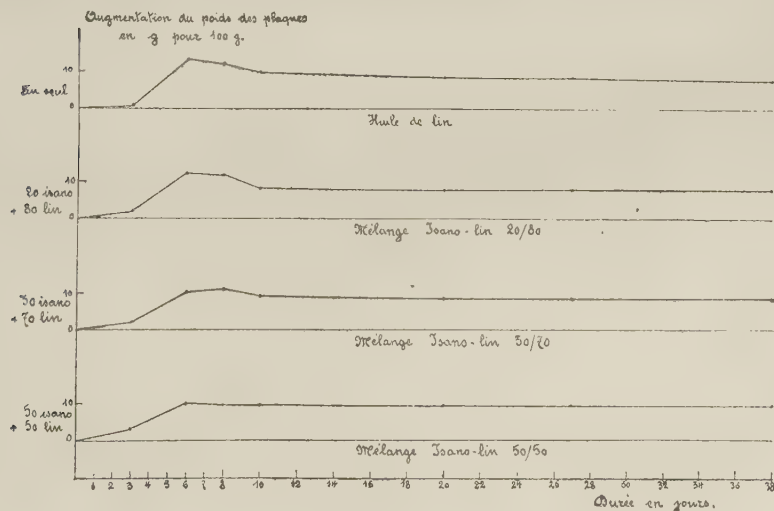
En recherchant les moyens propres à diminuer l'action brutale de la chaleur sur l'huile d'isano, il vient naturellement à l'esprit de mélanger l'huile d'isano avec des huiles plus ou moins siccatives; l'huile d'isano étant ainsi diluée, les réactions internes seront moins brutales et les produits obtenus utilisables.

A. Étude des mélanges d'huile d'isano avec quelques huiles

I. Mélange huile d'isano-huile de lin

Nous avons fait des mélanges à froid à doses croissantes d'huile d'isano et d'huile de lin et avons examiné d'une part la siccativité, d'autre part, les variations de poids des mélanges en séchant (v. courbe IX).

COURBE VIII



SICCATIVITÉ DES MÉLANGES ISANO-LIN

Huiles %		Durée du séchage (*)
Isano	Lin	
0	100	113 h.
20	80	88 h.
30	70	91 h.
50	50	103 h.
70	30	120 h.

L'influence de l'huile d'isano dans ses mélanges avec l'huile de lin à froid se fait nettement sentir, il y a une nette amélioration de la siccativité dont le maximum est au voisinage du mélange à 20 % d'isano. La résistance à l'eau est bien meilleure surtout pour le mélange à parties égales.

Quand on examine les variations de poids des pellicules obtenues, on constate (v. la courbe VIII) que ce sont les pellicules d'huile de lin seule qui subissent les plus grandes variations. Une pellicule à 50 % isano-lin atteint son maximum de poids après six jours et reste à peu près stationnaire ensuite ; celle de lin a une augmentation beaucoup plus grande, mais perd de son poids d'une façon assez constante. La théorie de la siccativité de Fahrion (48) ne semble pas devoir s'appliquer dans le cas de l'huile d'isano.

Les phénomènes les plus intéressants se produisent quand on ajoute du siccatif à ces mélanges ; dans ce cas, certains mélanges isano-lin sèchent nettement plus rapidement que l'huile de lin seule ; de plus, la pellicule obtenue est dure, résiste à l'humidité d'autant plus qu'elle est plus riche en isano (v. courbe X).

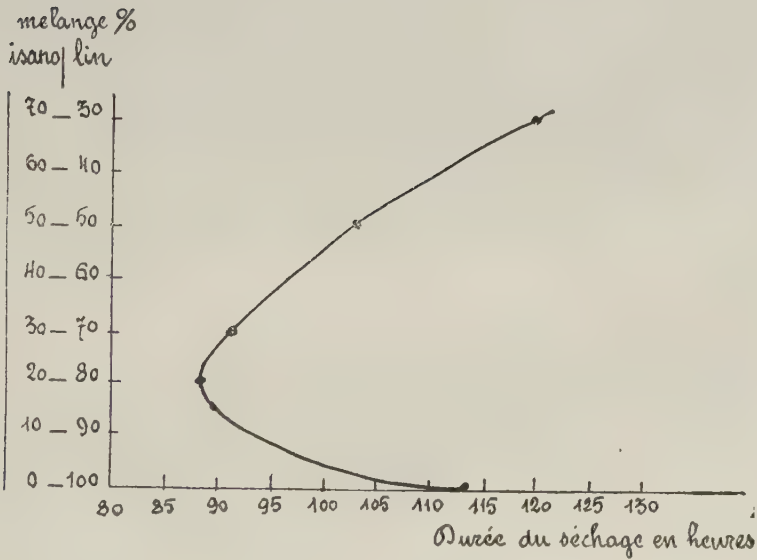
(*) L'huile d'isano seule sèche dans les mêmes conditions en 50 jours.

SICCATIVITÉ DES MÉLANGES ISANO-LIN SICCATIVÉS (*)

Huiles %		Durée du séchage
Isano	Lin	
40	60	9 h. 25
20	80	5 h. 45
13,3	86,7	5 h. 30
6,6	93,4	5 h. 45
4	96	6 h.
0	100	6 h. 30

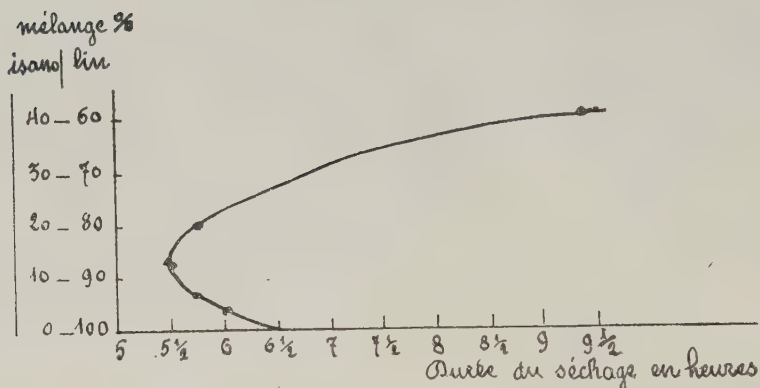
COURBE IX

Siccativité des mélanges isano-lin



(*) Dans les mêmes conditions l'huile d'isano siccative sèche en 37 jours.

COURBE X
siccativité des mélanges isano-lin siccativés



Le mélange 20-80 possède outre des propriétés siccatives améliorées vis-à-vis de l'huile de lin, une résistance à l'eau bien supérieure ; de plus un tel mélange est doué de propriétés émulsifiantes supérieures vis-à-vis des pigments, aussi les pigments peuvent être plus facilement broyés avec l'huile, la peinture obtenue coule mieux et est très brillante.

En prenant des mélanges plus riches en huile d'isano, on obtient des produits de plus en plus imperméables mais moins siccatifs.

Par addition d'huile d'isano à l'huile de lin on a donc amélioré la qualité de cette huile et des peintures fabriquées.

II. Mélange isano-poisson

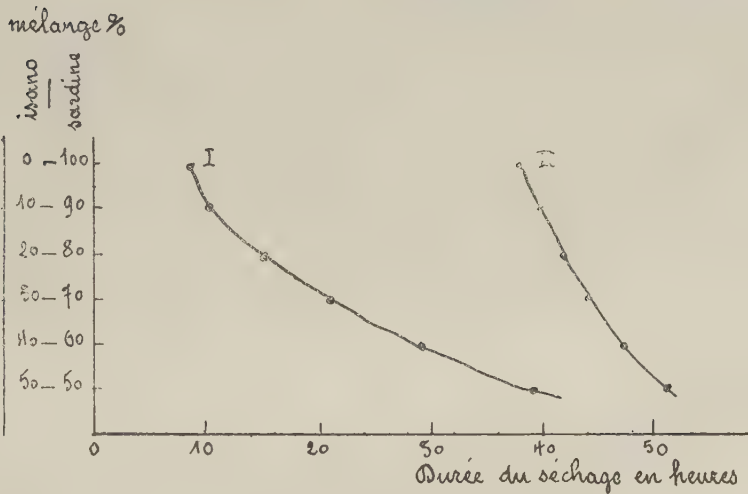
Nous avons utilisé de l'huile de sardines du Portugal. Cette huile a été neutralisée, séchée puis filtrée à basse température (+ 5°C) pour la débarrasser des glycérides concrets à cette température. L'huile obtenue était jaune clair, limpide, d'indice d'acide de 1,7 et d'indice d'iode de 193,4. Voici la courbe de siccativité des mélanges (V. Courbe XI.) :

Huiles %		Siccativité	
Isano	Sardines	avec siccatif	sans siccatif
0	100	8 h. 30	38 h.
10	90	10 h.	40 h.
20	80	15 h.	42 h.
30	70	21 h.	44 h.
40	60	29 h.	47 h.
50	50	39 h.	51 h.

Courbes de siccativité des mélanges isano-poisson. — XI

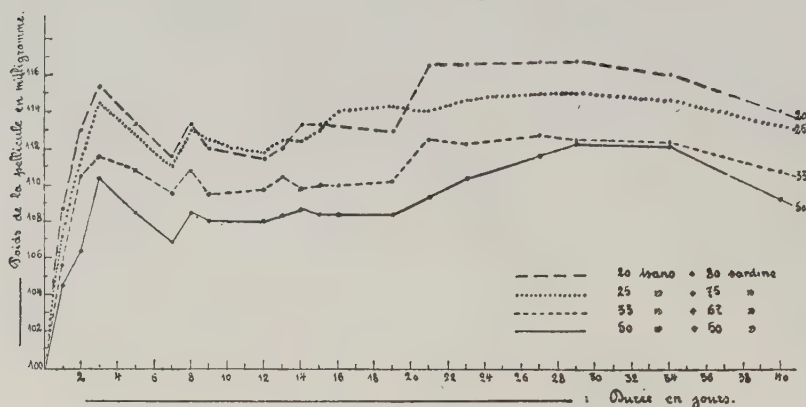
I. Avec siccatif.

II. Sans siccatif.



Nous avons examiné les variations de poids des pellicules obtenues comme dans le cas des mélanges isano-lin en fonction du temps. Là également c'est le mélange le plus riche en isano (50/50) dont la courbe de variations de poids montre le minimum d'amplitude.

Courbes de variations des poids — XII



Les mélanges isano-sardines donnent de belles pellicules, d'autant plus dures qu'elles contiennent plus d'isano. Elles ne voilent que lorsque l'huile de poisson est mal épurée et renferme encore des stéarines.

L'addition d'huile d'isano à l'huile de sardine diminue faiblement la siccativité de cette huile, mais elle améliore d'une façon très nette les qualités de dureté et de résistance à l'eau des films obtenus.

III. Mélanges Isano-Pépins de Raisin

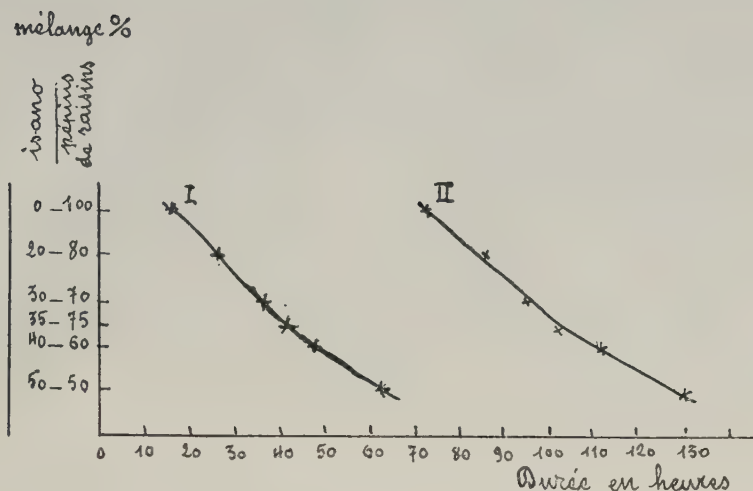
L'huile de pépins de raisin épurée par nos soins se présentait sous l'aspect d'un liquide vert sale séchant assez rapidement et d'indice d'iode de 127. Voici le résultat des siccativités des mélanges :

Huiles %		Siccativités	
Isano	Pépins de raisins	avec siccatif	sans siccatif
0	100	16 h.	72 h.
20	80	26 h.	86 h.
30	70	36 h.	95 h.
35	65	41 h.	103 h.
40	60	48 h.	112 h.
50	50	62 h.	130 h.

Courbe de siccativités des mélanges isano-pépins de raisin — XIII

I. Avec siccatif

II. Sans siccatif



L'influence de l'huile d'isano dans les mélanges isano-pépins de raisin est surtout marquée par une amélioration très grande de la résistance à l'eau des pellicules et également par l'amélioration de leur dureté ; par contre, la siccativité diminue assez sensiblement avec la richesse en isano.

IV. Mélanges Isano-Grignons d'olive

Les huiles industrielles de grignons d'olive sont des liquides vert foncé, épais et contenant une proportion notable d'eau et de mucilages. Nous avons purifié sommairement l'huile de grignons mise à notre disposition par décantation et séchage.

Dans les mélanges d'huile d'isano et d'huiles de grignons d'olive, il n'est pas question d'obtenir des huiles donnant des pellicules séchant en un temps assez court, mais de montrer que l'addition d'huile d'isano (siccativité 50 jours environ) à de l'huile de grignons d'olive (qui ne sèche pas) est susceptible de former des films.

Huiles %		Siccativités	
Isano	Grignons d'olive	avec siccatif	sans siccatif
20	80	30 j.	35 j.
30	70	22 j.	27 j.
40	60	17 j.	16 j.
50	50	10 j.	14 j.

La vitesse de séchage des mélanges est fonction de la teneur en huile d'isano. On obtient une pellicule colorée mais transparente, offrant à l'eau une faible résistance (sauf pour le mélange 50/50) et peu dure.

V. Mélange Isano-Arachide

Comme avec l'huile de grignons, l'huile d'isano avec l'huile d'arachide est susceptible de former des films. Les temps de séchage sont voisins de ceux obtenus avec l'huile de grignons, la pellicule est d'autant plus molle que la teneur en isano est plus faible.

Huiles %		Siccativités	
Isano	Arachides	avec siccatif	sans siccatif
20	80	37 j.	42 j.
30	70	28 j.	35 j.
35	65	22 j.	32 j.
40	60	19 j.	27 j.
50	50	11 j.	26 j.

VI. Mélange Isano - Huile de Résine

L'huile de résine est le produit obtenu par pyrolyse de la colophane. La décomposition peut être représentée en gros par l'équation :



et l'huile de résine a pour constituant dominant l'octohydro-rétène $C^{18}H^{26}$.

Nous avons utilisé pour nos essais une huile de résine neutre (indice d'acide 0,26) fluide et transparente. Voici les résultats obtenus.

Huiles %		Siccativités	
Isano	de résine	avec siccatif	sans siccatif
50	50	89 h.	400 h.
40	60	56 h.	340 h.
30	70	43 h.	312 h.
20	80	33 h.	286 h.

Les mélanges huile de résine-huile d'isano même siccativés restent collants pendant un temps très long et d'autant plus long qu'ils sont plus riches en isano : 120 heures pour le mélange à 20 % d'isano, 22 jours pour le mélange à 50 %.

De pareils mélanges ne peuvent avoir d'utilisation industrielle avantageuse.

Conclusion

L'huile d'isano peut donc être utilisé industriellement pour obtenir :

a. *Des huiles à siccativité améliorée* en mélange avec des huiles siccatives ;

b. *Des huiles à bonne siccativité* avec des huiles demi-siccatives ; enfin l'obtention d'un film avec des huiles non siccatives. Avec l'huile de résine on n'obtient pas de produits intéressants. Dans tous les cas, la résistance vis-à-vis de l'eau et la dureté de la pellicule se trouvent nettement améliorées et permettent l'emploi des mélanges, dans des conditions et pour des usages auxquels l'huile seule n'aurait pu être employée. L'huile d'isano permet tout spécialement l'emploi de l'huile de pépins de raisin pour obtenir des films suffisamment durs et siccatifs, et résistant beaucoup mieux à l'eau (38).

B. Cuisson de l'huile d'isano

I. Cuisson de l'huile d'isano avec les siccatifs

Avant d'étudier la cuisson des différents mélanges d'huiles avec l'huile d'isano, nous avons essayé la technique donnée par Hébert (39) qui consiste à chauffer à 150° l'huile d'isano avec des oxydes ou des sels métalliques et spécialement ceux de cobalt, de plomb et de manganèse.

Nos essais ont, porté sur la cuisson avec du linoléate de cobalt-manganèse contenant : 1 % de Co et 0,25 % de Mn et avec du résinate de plomb-manganèse contenant 2,5 % Pb et 0,5 % de Mn.

Nous avons donc chauffé à 150° pendant une, deux et quatre heures de l'huile d'isano dans laquelle on avait ajouté 3 % de linoléate ou 3 % de résinate. Les produits obtenus s'ils ont donné des résultats quant à la résistance à l'eau des films obtenus ne sont guère encourageants au point de vue de la siccativité. Voici les résultats :

Durée de la cuisson à 150°	Siccativités	
	Isano cuit avec linoléate Co Mn	Isano cuit avec résinate Pb Mn
1 h.	13 j.	12 j.
2 h.	10 j.	8 j.
4 h.	7 j.	6 j.

II. Cuisson de l'huile d'isano avec addition de produits susceptibles de diminuer l'action brutale de la chaleur.

1° Solvants

Les conditions requises par un solvant pour être utilisé dans une telle cuisson sont : un point d'ébullition compris entre 200 et 230° ; l'absence de liaisons non saturées dans sa molécule.

Nous avons utilisé la fraction de pétrole rectifié, purifié par lavages successifs à l'acide sulfurique et à la soude et distil-

lant à 225° C ; la concentration a été choisie inférieure à 20 % d'huile d'isano. Le mélange isano-solvant est introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant ce qui maintient constantes la température et la concentration.

Après un certain temps d'ébullition, on distille sous vide (quelques millimètres de mercure) on sépare le solvant et examine le produit obtenu. Au cours de cette distillation la température ne doit pas dépasser 150° (nous avons constaté qu'au-dessus de 150° l'huile d'isano subissait de rapides transformations (*).

Le produit obtenu était brun rouge, très foncé et d'odeur particulière. Il avait les caractéristiques suivantes :

Densité à 20° C	0,9876
Viscosité à 20° C, en poises	26
Indice d'acide	5,5
Indice d'iode	178
Indice de saponification	190

siccativé, ce produit sèche dans un temps voisin de celui de l'huile de lin siccativée.

Par ce procédé, il est difficile d'obtenir industriellement un produit de qualité constante, le contrôle des échantillons, prélevés au cours de la fabrication, étant très long à effectuer et la durée du chauffage dépendant du point d'ébullition du solvant.

Le produit obtenu n'est plus une huile, il semble être une combinaison avec l'huile $\pm$ polymérisée de produits de transformation de l'huile d'isano (hydrocarbures acétyléniques polymérisés).

Ce produit pourrait être utilisé dans l'industrie des vernis comme produit mixte résine-huile ; toutefois il reste impossible de la chauffer à une température voisine de 235° sans inconvénients graves à moins qu'il ne soit suffisamment dilué.

2° Cuisson avec d'autres huiles ou des mélanges d'autres huiles

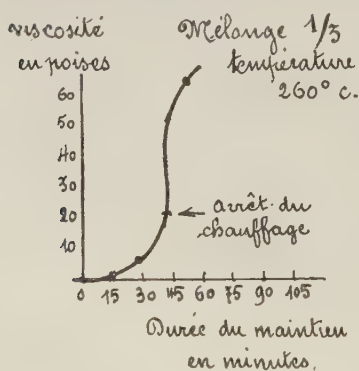
Nous avons vu au chapitre précédent les avantages apportés aux huiles siccatives et demi-siccatives par addition à froid d'huile d'isano. La cuisson de ces divers mélanges apporte à la technique des vernis toute une gamme de produits nouveaux.

(*) Voir chapitre sur l'action de la chaleur.

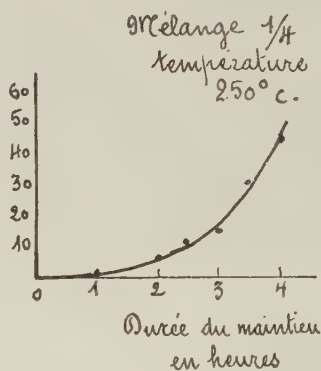
1° Cuisson des mélanges isano-lin (40). La cuisson à température élevée de pareils mélanges est possible lorsque l'huile d'isano est suffisamment diluée dans l'huile de lin. Si au laboratoire il est aisé de cuire des mélanges à 50 % à des températures variant de 250° à 260° C, il n'en est pas de même industriellement où dans de grandes quantités il peut se développer des réactions exothermiques extrêmement rapides qu'on ne peut arrêter par les moyens habituels de refroidissement ; il est néanmoins facile de faire des cuissons avec des mélanges isano-lin 1/4 ou 1/3.

La vitesse d'épaississement est très rapide et ne peut se comparer avec la fabrication des standolies de lin aux mêmes températures. Ainsi avec le mélange 1/3 il suffit de 37 minutes de maintien à 260° C pour obtenir environ 100 poises tandis que l'huile de lin n'a pas encore varié sensiblement de viscosité. On observe un changement de couleur : de jaune rougeâtre l'huile devient brun-verdâtre dès qu'on approche de 180°. Voici ci-dessous les graphiques de polymérisation (courbe XVI). Quand on opère avec le mélange 1/4, le temps de maintien est un peu plus long : 3 heures 1/2 à 250° C pour obtenir 30 poises (courbe XVII).

Courbe XVI



Courbe XVII



Les standolies ainsi obtenues séchent très rapidement, 2 heures environ avec siccatif ; elles donnent des pellicules très dures, transparentes, colorées en jaune pâle et résistant d'une façon remarquable à l'action de l'eau.

Ces mélanges peuvent être préparés avant filtration de l'huile d'isano ; dès la décantation terminée on incorpore la

quantité d'huile de lin correspondant au mélange à obtenir et la filtration peut être exécutée à froid d'une façon satisfaisante. Le mélange peut ensuite être stocké sans subir d'altérations.

Voici d'ailleurs un tableau résumant les variations obtenues au cours d'une cuisson d'un mélange isano-lin 1/4 à 250°C.

CUISSON D'UN MÉLANGE ISANO-LIN 1/4 A 250° C

Désignation	Densité à 20°	Viscosité à 20° en poises	Indice d'acide	Ind. de saponi- fication	Indice d'iode	Sicca- tivité avec siccatif
Mélange 1/4 ...	0,9399	0,8	4,8	195,0	192,5	3 h. 35
Arrivée à 260°	0,9402	0,9	4,8	195,0	186,0	3 h. 25
Après 1 h. de maintien	0,9430	2,9	5,1	200	181,5	2 h. 40
Après 2 h.	0,9470	7,2	4,5	201,5	179	2 h. 25
Après 2 h. 1/2	0,9525	11,2	4,5	202,5	177	2 h. 15
Après 3 h.	0,9540	16,9	4,9	202,8	174,5	2 h. 10
Après 3 h. 1/2	0,9576	32,0	5,0	203,5	172	2 h.
Après 4 h.	0,9582	46,8	4,8	204,2	169	1 h. 55
Echantill. final .	0,9584	48,0	4,6	205	166	

On constate d'après ces chiffres que l'augmentation de la viscosité a suivi celle de la densité ; la diminution de l'indice d'iode est une chose normale ; mais, la faible augmentation de l'indice de saponification, jointe à la constance de l'indice d'acidité, montre que la polymérisation du mélange s'effectue d'une façon tout à fait différente de la polymérisation de l'huile de lin seule. Comme nous pensons l'avoir démontré dans le chauffage des acides gras de l'huile d'isano, il semble bien qu'il y ait transformation des acides libres en hydrocarbures avec perte de CO² ; comme d'autre part l'huile de lin par chauffage se décompose en acide libre et glycérine décomposée, on se trouve devant un état d'équilibre.

Acidité du mélange = Acidité (huile de lin décomposée) — Acidité (détruite par formation d'hydrocarbures). A la température de l'essai, l'acidité formée compense l'acidité détruite.

L'indice de saponification n'est pas un indice vrai, c'est-à-dire l'indice des glycérides $\pm$ polymérisés, mais l'indice du mélange glycérides + hydrocarbures.

2° Cuisson Isano-sardines

Nous avons effectué des cuissons à 250° sur des mélanges divers.

Voici les caractéristiques des mélanges :

Désignation	Isano 1/ Sardines 1	Isano 1/ Sardines 2	Isano 1/ Sardines 3	Sardines
Densité à 20° C.	0,9549	0,9455	0,944	0,9328
Indice d'acidité.	11,0	8,35	5,05	0,97
Indice d'iode ..	205,3	198,0	195,5	188,6
Chauffage à 250° C.	gélifié après 15 min.	gélifié après 30 min.	30 min.	
Indice d'acidité.			5,85	
Viscosité à 20° C			550 poises	
Siccativité (avec siccatif)			3 h.	

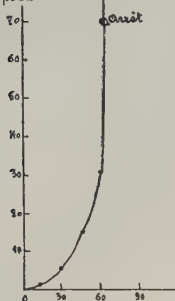
Ces résultats montrent que ces mélanges sont trop riches en huile d'isano et ne peuvent être cuits sans danger de gélification.

Cuisson du mélange isano-sardines 1/4.

Il est très difficile d'obtenir une standolie de viscosité déterminée par cuisson du mélange 1/4. Les courbes suivantes montrent la vitesse avec laquelle augmente l'épaississement, la température restant constante à 250° ; de même intervient considérablement la durée du refroidissement.

Courbe XVIII

Courbe XVIII
Viscosité Gélifiée après 66 minutes
en poises



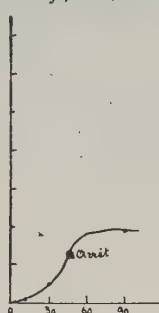
Courbe XIX

Courbe XIX
780 poises après 60 minutes



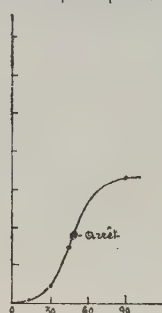
Courbe XX

Courbe XX
19 poises après 45 minutes



Courbe XXI

Courbe XXI
54 poises après 52 minutes



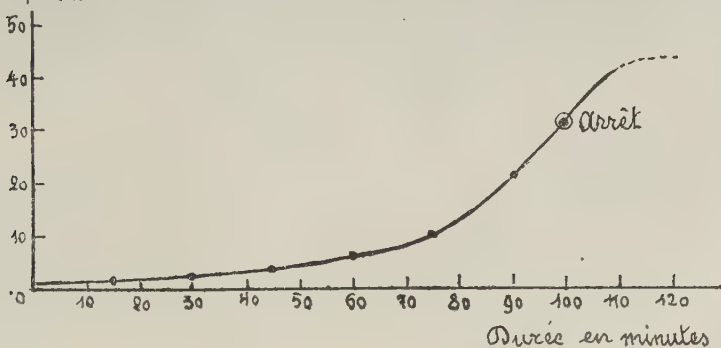
La standolie obtenue fournissait un film peu coloré séchant sans siccatif en 21 h. 30, avec siccatif en 1 h. 15. Dureté et résistance à l'eau : bonnes.

Cuisson du mélange isano-sardines 1/5.

Ce mélange est le plus riche en huile d'isano qui puisse se cuire aisément tout en obtenant un produit de viscosité désirée quand on dispose d'un système de refroidissement rapide. On ne peut opérer à une température supérieure à 245° sous peine de perdre le contrôle de l'épaississement.

Courbe XXII

viscosité
en poises

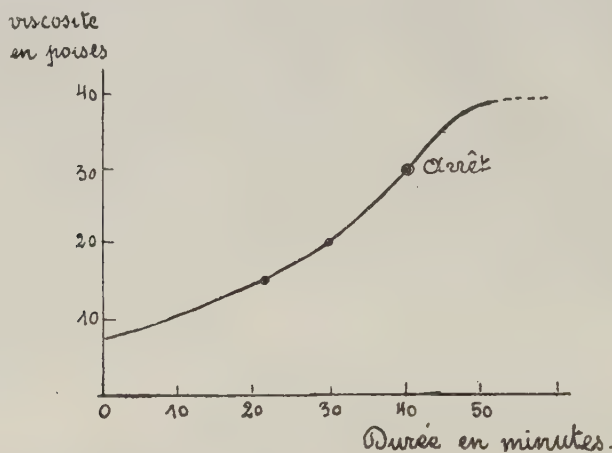


Les standolies d'isano-sardines fournissent des films assez durs, de bonne résistance à l'eau séchant sans siccatif en 23 h. L'action du siccatif se fait particulièrement sentir puisque cette même standolie, siccative, sèche en 1 heure dans les mêmes conditions.

3^o Cuisson huile d'isano-huile de ricin déshydratée

L'huile de ricin déshydratée que nous avons utilisée est l'huile vendue dans le commerce sous le nom de Synouryn et fabriquée par la firme « La Nourylande ». Nous avons résumé nos résultats dans le tableau ci-dessous et la vitesse d'épaississement dans le graphique.

COURBE DE L'ÉPAISSISSEMENT EN FONCTION DU TEMPS. XXIII



Cuisson du mélange huile d'isano-huile Synouryn 1/4 à 250° C pendant 40 minutes.

Désignation	Densité à 20° C	Viscosité à 20° C	Indice d'acide	Indice d'iode	Siccativité	
					sans siccatif	avec siccatif
Huile d'isano...	0,9860	14,4	17,1	216,7	50 j.	37 j.
Huile Synouryn	0,9365	3,9	14,96	139,0	23 h.	1 h. 15
Mélange 1/4 ...	0,9438	4,9	15,86	154,6	71 h.	7 h. 30
Ech. à l'arrivée à 250°	0,9496	7,8	14,44	149,0	61 h.	6 h.
Ech. après 30' de maintien .	0,9537	20,0	13,5	143,5	50 h.	4 h.
Ech. après 40' de maintien .	0,9571	38,6	12,1	143,0	46 h.	3 h. 25
Standolie isano-lin 1/4		30,0			40 h.	1 h. 50
Standolie de lin		30,0			48 h.	3 h. 25

Nous avons noté dans le tableau suivant les observations que nous avons faites sur les différents films obtenus :

Désignation	Aspect	Dureté	Résistance à l'eau	
			après quelques heures	après quelques jours
Isano-huile Synouryn 1/4 38,6 p.	légèrement jaunâtre	dur	rien	restettrans- parent
Huile Synouryn seule	incolore	dur	rien	à peine voilé
Standolie de lin 30 p.	incolore	1/2 dur	laiteux	complète- opaque
Isano-lin 1/4 30 p.	jaune	dur	rien	légèrement voilé

Observations sur les films obtenus.

Si la cuisson du mélange huile d'isano-huile Synouryn améliore faiblement la résistance à l'eau de l'huile Synouryn, la diminution de la siccativité et la coloration apportée au film n'en justifient pas l'emploi.

4^o Cuisson du mélange isano-pépins de raisin

L'huile de pépins est une nouvelle venue dans l'industrie des peintures et vernis ; c'est une huile demi-siccative et qui devrait pouvoir rendre de grands services en remplacement de l'huile de lin. Nous avons fait des cuissons avec différents mélanges isano-pépins de raisin. L'huile que nous avons pu obtenir était très foncé, vert noir, d'indice d'acide très élevé (*). Nous avons opéré à 250° et avec les mélanges suivants : isano-pépins de raisin 1/4, 1/3, 1/2.

Tous les résultats ont été consignés dans les tableaux suivants.

(*) L'indice d'acétyle de cette huile de pépins de raisins était de 57.

Mélange isano-pépins de raisin 1/4 chauffage à 250°,
durée 3 h. 15.

Désignation	Densité à 20°	Viscos. à 20° en p.	Indice d'acide	Indice d'iode	Siccativité	
					sans siccatif	avec siccatif
Huile de pépins de raisin	0,9245	0,9	49,6	127,0	12 j.	16 h.
Huile d'isano ..	0,9860	12,0	14,4	216,7	50 j.	37 j.
Mélange 1/4 ...	0,9339	1,2	45,3	151,0	121 h.	25 h.
Echant. à l'ar- rivée à 250° .	0,9378	1,5	43,15	150,6	68 h.	23 h.
Après 30' à 250°.	0,9410	2,6	37,69	150,0	54 h.	16 h.
Après 1 h:	0,9451	4,1	33,83	133,7	50 h.	10 h.
Après 2 h. 15 .	0,9500	11,0	27,56	131,7	48 h.	8 h. 15
Après 2 h. 45 .	0,9526	14,4	24,79	130,8	34 h.	7 h. 45
Après 3 h.15 (ar- rêt du chauff- fage)	0,9545	18,5	22,70	127,0	32 h.	7 h. 15
Echant. final ..	0,9557	21,1	22,55	124,0	32 h.	7 h.

Les films obtenus sont colorés en vert jaunâtre, ils sont moins durs que les films de standolie de lin et n'offrent que la même résistance à l'eau. La siccativité sans être très rapide est néanmoins bonne. Le fait particulier à noter est l'abaissement considérable de l'indice d'acide qui passe de 45 à 22,5.

Mélange 1/3. Isano-pépins de raisin

Le film est plus dur ; il résiste un peu mieux à l'eau.

Mélange isano-pépins de raisin 1/3, chauffage à 250°,
durée 2 heures.

Désignation	Densité à 20° C	Viscos. à 20° C en p.	Indice d'acide	Indice d'iode	Siccativité	
					sans siccatif	avec siccatif
Mélange 1/3 ...	0,9389	1,3	46,5	153,8	100 h.	19 h.
Echant. à l'ar- rivée à 250°C.	0,9434	2,5	41,5	145,0	97 h.	14 h. 30
Après 30 min. .	0,9485	5,7	30,9	140,2	96 h.	13 h.
Après 1 h.	0,9514	10,4	27,8	137,6	92 h.	8 h. 45
Après 1 h. 30 .	0,9530	20,7	25,6	135,9	77 h.	8 h.
Après 2 h.	0,9558	47,7	24,3	134,9	67 h.	6 h. 30
Echant. final ..	0,9570	65,0	23,5	134,2	65 h.	6 h.

Mélange 1/2. Isano-pépins de raisin

Cette cuisson n'est qu'un exercice de laboratoire, l'appli-
cation industrielle n'en est pas possible : après 40 minutes
de chauffage la viscosité est de 109 poises, on arrête le chauf-
fage et refroidit mais en 5 minutes tout le produit est trans-
formé en une masse solide.

Mélange isano-pépins de raisin 1/2 à 250°, durée 40 minutes.

Désignation	Densité à 20° C	Viscos. à 20° en p.	Indice d'acide	Indice d'iode	Siccativité	
					sans siccatif	avec siccatif
Mélange 1/2 ...	0,9430	1,9	40,6	153,2	160 h.	25 h.
Echant. à l'ar- rivée à 250° .	0,9496	3,7	33,4	151,4	120 h.	18 h. 30
Après 30 min... .	0,9570	24,5	29,6	149,0	76 h.	14 h. 30
Après 40 min... .	0,9585	109	29,3	147,7	65 h.	13 h. 30
Echant. final ..	gélifié					

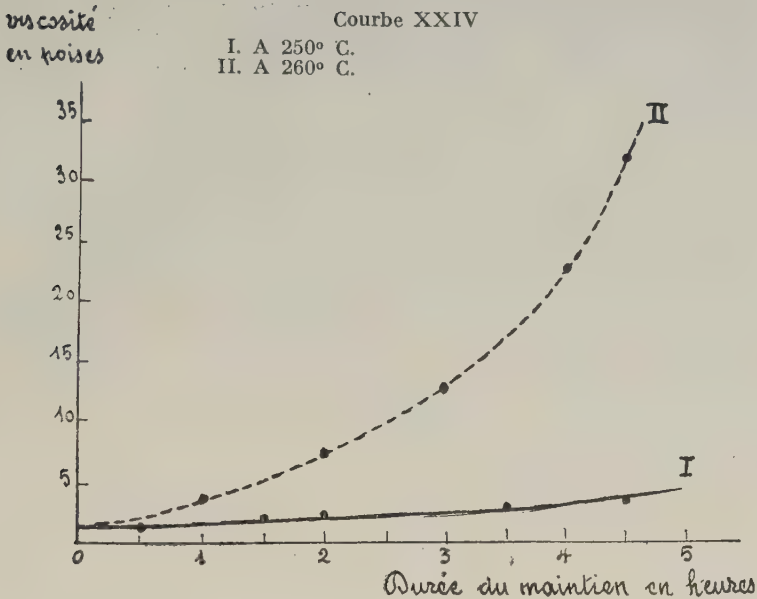
Ce mélange ne se comporte pas à la cuisson comme les autres mélanges d'isano. La réaction est nettement endothermique et on constate un dégagement de grosses bulles de gaz. A l'arrêt du chauffage la température tombe très rapidement ce qui n'empêche pas la gélification. On note que l'indice d'iode a très peu diminué en fonction de l'épaississement et les produits obtenus n'ont pas la siccativité qu'il y avait lieu d'espérer.

Les standolies d'isano-pépins de raisin dans les proportions de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ donnent des produits pouvant être utilisés d'une façon industrielle; ces produits sont beaucoup moins acides que l'huile de pépins de raisin initiale, les films sont beaucoup plus durs, résistant sensiblement mieux à l'eau et la siccativité est nettement améliorée.

5° Cuisson mixte. *Isano-lin-pépins de raisin*

L'addition d'huile de lin dans les mélanges isano-pépins de raisin destinés à la cuisson doit nous permettre d'améliorer les qualités des films obtenus. En opérant à 250° on obtient une huile ayant de très bonnes qualités siccatives et dont la cuisson est facile. A 260° l'épaississement est plus rapide et on obtient dans le même temps une standolie plus épaisse donnant un film à séchage rapide, peu coloré, assez dur et résistant bien à l'eau (v. courbe XXIV).

Voici les courbes d'épaississement en fonction du temps.



Mélange isano-lin-pépins de raisin 1, 1,5, 2,5 à 250°
pendant 4 h. 30.

Désignation	Densité à 20°	Viscos. à 20° C	Indice d'acide	Indice d'iode	Siccativité	
					sans siccatif	avec siccatif
Mélange isano-lin 1, 1,5....	0,9481	—	8,30	193,6		15 h. 30
Mélange isano-lin-pépins de raisin 1, 1,5, 2,5	0,9279	1,4	42,8	149,2	110 h.	16 h.
Echant. à l'arrivée à 250°.	0,9304	1,4	40,8	144,0	68 h.	16 h.
Après 30 min...	0,9325	1,6	32,7	141,2	60 h.	9 h.
Après 1 h. 30 ..	0,9362	2,2	26,1	138,6	54 h.	8 h. 05
Après 3 h. 30 ..	0,9409	3,3	20,7	136,0	52 h.	7 h. 40
Après 4 h. 30 (arrêt)	0,9441	3,7	17,9	133,4	52 h.	7 h. 30
Echant. final ..	0,9462	4,1	14,8	128,3	52 h.	7 h. 30

A 260° la polymérisation est plus rapide qu'à 250° (on obtient après le même temps 36 p 5 au lieu de 4,1) ; l'indice d'acide est passé de 42,8 à 16,9, ce qui permet en partant de l'huile de pépins de raisin d'obtenir des produits de faible acidité.

6° Cuisson des mélanges isano-arachides

Le mélange isano-arachide est susceptible de donner une pellicule, mais cette pellicule est friable, ne résiste que très peu à l'action de l'eau et des abrasifs et son temps de séchage est assez élevé. La cuisson de ces mélanges, si elle améliore leurs défauts, n'apporte pas les qualités nécessaires pour l'obtention de produits utilisables directement dans l'industrie des peintures et vernis ; le film reste tendre, la siccativité (avec siccatif) reste de l'ordre de 20 heures. Le réglage de la cuisson est facile et on peut obtenir des produits de viscosités absolument exactes pour le mélange 1/4.

Les résultats de cuisson des mélanges 1/4 et 1/3 sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

Cuisson du mélange isano-arachide 1/3 à 260°C, 1 h. 10.

Désignation	Densité à 20° C	Viscosité à 20° C	Indice d'acide	Indice d'iode	Siccativité avec siccatif
Mélange 1 isano- 3 arachide....	0,932	1,9	28,9	115,9	20 j.
Echant. à l'arri- vée à 250° ...	0,9323	2,0	27,3	108,1	68 h.
Après 30 min...	0,9399	6,7	23,0	101,2	45 h.
Après 45 min...	0,9434	10,7	20,7	100,0	27 h. 30
Après 1 h.	0,9443	18,9	20,0	98,8	24 h.
Après 1 h. 10 (ar- rêt)	0,9454	30,8	17,8	97,9	22 h.
Echant. final....	0,9463	39,0	17,6	96,3	21 h.

Cuisson du mélange isano-arachide 1/4 à 260°C, 2 h. 37.

Désignation	Densité à 20° C	Viscosité à 20° C	Indice d'acide	Indice d'iode	Siccativité avec siccatif
Mélange 1 isano- 4 arachide....	0,9302	1,7	29,6	111,5	environ 3 semaines
Echant. à l'arri- vée à 260° ...	0,9305	1,8	29,4	109,5	78 h.
Après 30 min...	0,9357	3,7	23,4	107,0	56 h.
Après 1 h.	0,9396	6,8	19,2	103,5	38 h.
Après 1 h. 30 ..	0,9423	12,1	15,3	100,0	26 h.
Après 2 h.	0,9448	17,7	13,3	98,5	19 h.
Après 2 h. 37 ..	0,9472	25,9	11,0	97,0	17 h.
Echant. final....	0,9494	29,5	8,9	96,0	16 h. 45

7° Cuisson du mélange huile d'isano-huile de résine 1/4

A 250° l'épaississement est très rapide : en moins de 30 minutes la viscosité passe de 3,9 poises (viscosité du mélange) à 25 poises, ce qui rend difficile une fabrication industrielle exacte.

Les produits obtenus sèchent assez vite (7 h. 30 pour les échantillons siccatifs, 25 heures sans siccatif) mais ils restent longtemps collants (240 heures siccatifs, 360 non siccatifs).

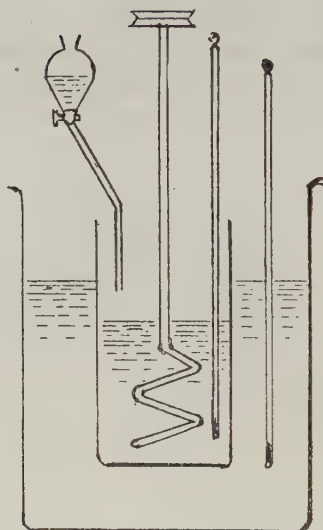
L'addition d'huile de lin dans les cuissons est également défavorable.

L'huile de résine ne paraît donc pas être compatible avec l'huile d'isano, avec ou sans cuisson les produits obtenus ne sèchent pas aussi bien et restent plus longtemps poisseux.

Cuisson en introduisant l'huile d'isano dans l'huile à mélanger maintenue à la température constante de la cuisson.

Par cette méthode et à une température de 245° on peut incorporer un poids égal d'huile d'isano c'est-à-dire correspondant à la cuisson d'un mélange 1/1, sans courir de risques sérieux de gélification.

Le récipient où se trouve l'huile est maintenu dans une enceinte permettant la constance de la température par chauffage ou refroidissement ; l'huile d'isano est introduite par une ampoule à brome dont on règle le débit et un agitateur mécanique mélange intimement les deux huiles (v. fig. p. 76).



Voici les viscosités et les siccativités obtenues :

Cuisson par introduction d'huile d'isano
dans l'huile chauffée et maintenue à 245°C.

Désignation des mélanges 1/1	Viscosité à 20° C en poises	Siccativité	
		avec siccatif	sans siccatif
Isano-poisson	8,0	6 h. 30	43 h.
Isano-arachide	24,7	23 h.	
Isano-ricin	14,0	ne sèche pas	
Isano-lin	3,8	7 h. 40	57 h.
Isano-colza	12,7	22 h.	
Isano-synouryn....	14,3	6 h. 15	69 h.
Isano - standolie de synouryn	35,9	7 h. 30	

Ce procédé de chauffage permet d'incorporer aux huiles à cuire une importante quantité d'huile d'isano (mélange 1/1) en donnant des produits beaucoup moins épais que dans le cas de la cuisson directe et dont la résistance à l'eau est la qualité dominante. La viscosité désirée ne peut être obtenue qu'expérimentalement, ce qui en limite les applications.

3^e Cuisson avec les résines

a) *Cuisson avec la colophane.*

La colophane est le résidu de la distillation de la gomme. Elle est peu utilisée en nature car elle ne permet l'obtention que de produits de qualité médiocre, ne résistant que peu aux intempéries. La cuisson avec l'huile d'isano, dans le rapport de 4 parties de colophane pour 1 partie d'huile, améliore nettement cette résistance sans toutefois donner de bons produits.

b) *Cuisson avec la résine ester.*

La résine ester ou gomme ester est obtenue par estérification des acides résiniques de la colophane par des phénols ou des alcools tels que la glycérine. La cuisson avec l'huile d'isano donne des produits de bonne dureté et résistant bien aux agents atmosphériques.

c) *Cuisson avec la résine Dammar.*

Cette résine appelée souvent copal tendre, provient de l'exploitation de conifères du genre *Dammara*. Elle est surtout utilisée à faire des vernis très pâles et des vernis à radiateurs. Si la cuisson avec l'huile d'isano est nettement néfaste pour la couleur du vernis, elle améliore beaucoup les qualités des vernis à radiateurs (résistance à la chaleur).

d) *Cuisson avec le copal ester.*

Le copal ester est un copal amélioré par neutralisation des acides qu'il contient. L'estérification se fait avec la glycérine après la pyrogénéation habituelle. Là encore, la cuisson avec l'huile d'isano donne des produits colorés mais dont la résistance à la chaleur et à l'humidité sont nettement meilleurs.

e) *Cuisson avec les résines phénol-formaldéhyde (Alberlot III L).*

On obtient ainsi des vernis pouvant être utilisés pour la fabrication d'émaux de qualité moyenne. Avec ce type de vernis une cuisson moins longue mais à température plus élevée qu'avec l'huile de bois est nécessaire.

En modifiant les proportions d'huile et de résine, la durée du chauffage, la température, on sera à même d'obtenir des produits de qualités déterminées et d'usages définis.

Nous avons donc ainsi un autre procédé pour utiliser l'huile d'isano sans risque de gélification ou d'explosion.

C. Transformations catalytiques

I. Hydrogénation de l'huile d'isano

L'hydrogénation de l'huile d'isano a été effectuée dans les mêmes conditions que celle de l'acide isanique, c'est-à-dire au sein d'un solvant (mélange alcool-éther) et avec le nickel Raney en bouillie alcoolique.

D'après les résultats obtenus (*) avec l'acide isanique, on pouvait prévoir que les produits obtenus ne seraient pas des huiles ou graisses siccatives.

L'hydrogène se fixe d'abord sur les liaisons acétyléniques en les saturant par fractions entières sans passer par le dérivé éthylénique et on aboutit d'abord à un isomère de l'oléine ensuite à de la stéarine, contenant comme impuretés les graisses des différents acides saturés.

Voici les résultats obtenus :

L'indice d'iode de l'huile était 226,5.

1° On fixe sur 29 gr. 620 d'huile 714 cm³ d'H à 20° C et 760 mm. de Hg.

Indice d'hydrogène fixé (en iode)

$$\frac{12,7 \times 273 \times 714 \times 760}{11,2 \times 760 \times 293 \times 29,620} = 25,2$$

l'indice d'iode doit devenir $226,5 - \frac{25,2}{2} = 213,7$

Indice d'iode trouvé..... 211

2° On fixe sur 34 gr. 322 d'huile 1.710 cm³ d'hydrogène à 20° C et 768 mm.

Indice d'hydrogène fixé = 53,1

L'indice d'iode doit devenir..... $226,5 - \frac{53,1}{2} = 200,5$

Indice d'iode trouvé 200,0

3° On fixe sur 33 gr. 630 d'huile 2.400 cm³ d'H à 20° C et 760 mm.

Indice d'hydrogène fixé 75,4

L'indice d'iode doit devenir..... $226,5 - \frac{75,4}{2} = 188,8$

Indice d'iode trouvé 186,2

(*) Voir première partie, page 28 (chapitre IV-C).

4° On fixe sur 21 gr. 292 d'huile 2.360 cm³ d'H à 20° C et 760 mm.

Indice d'hydrogène fixé 114,4

L'indice d'iode doit devenir..... $226,5 - \frac{114,4}{2} = 169,3$

Indice d'iode trouvé 166,2

5° On fixe, jusqu'à cessation de fixation, sur 12 gr. 200 d'huile, 3.150 cm d'hydrogène à 20° C et 758 mm.

Indice d'hydrogène fixé..... 272,1

L'indice d'iode doit devenir..... $226,5 - \frac{271,1}{2} = 90,5$

Indice d'iode trouvé 87,0

6° On fixe sur 5 gr. 485 d'huile, jusqu'à cessation de fixation 1.441 cm d'hydrogène à 21° C et 760 mm.

Indice d'hydrogène fixé..... 276,5

L'indice d'iode doit devenir..... $226,5 - \frac{276,5}{2} = 88,3$

Indice d'iode trouvé..... 85,6

Ces résultats sont relevés dans le tableau suivant :

N°s des essais	1	2	3	4	5	6
Indices hydrogène fixé....	25,2	53,1	75,4	114,4	272,1	276,5
Indices d'iode calculés	213,7	200,5	188,8	169,3	90,5	88,3
Indices d'iode trouvés	211,0	200,0	186,2	166,2	87,0	85,6

Les nombres d'indices d'iode calculés et trouvés sont en parfaite concordance, ce qui prouve que la saturation s'effectue d'abord sur les liaisons triples. Dans nos conditions expérimentales, on ne sature pas la double liaison (*).

Les produits obtenus sont des huiles qui ne possèdent aucune propriété siccative, les essais 5 et 6 sont des graisses

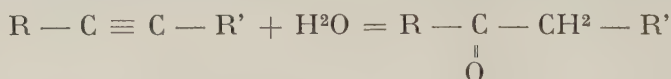
(*) On peut saturer la double liaison résiduelle soit en augmentant la quantité de solvant (éther) soit en opérant à température plus élevée (90° C).

blanches ayant les caractéristiques suivantes : inodore, insipide, point de fusion (en tube capillaire) 55° C, leur solution dans un solvant se colore en rose par la potasse alcoolique.

II. Hydratation de l'huile d'isano

Notre but était de transformer les liaisons acétyléniques en cétones ; celles-ci par hydrogénation se transforment en alcools, produits intéressants comme détersifs émulsionnants ou matières premières pour la parfumerie. Enfin, en déshydroxylant ces alcools il eût été possible d'obtenir une huile à trois liaisons éthyléniques dont deux conjuguées, ces sortes d'huile étant la base des vernis supérieurs actuels (huiles de bois).

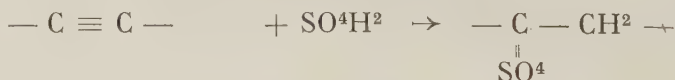
En théorie, l'hydratation des liaisons acétyléniques les transforme en cétones selon la réaction suivante :



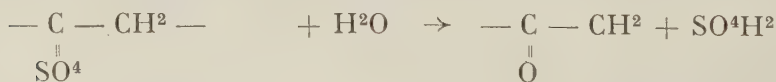
Les principaux catalyseurs d'hydratation sont les acides minéraux concentrés ou dilués ainsi que les sels mercuriques, chlorure, bromure, sulfate.

Catalyse par l'acide sulfurique.

Nous avons d'abord utilisé la technique de Behal (41) en traitant par l'acide sulfurique concentré à froid (0°) puis en décomposant sur de la glace pilée. Behal admet la formation d'un éther sulfurique instable.



qui en présence d'eau se décompose en donnant la cétone et régénérant l'acide :



Avec l'huile d'isano, cette opération est très délicate, une addition un peu trop rapide d'acide donne naissance à une réaction exothermique violente, l'huile est carbonisée avec dégagement de gaz sulfureux. Si l'on a bien opéré, on obtient après séparation sur la glace pilée une pâte brune qu'on sépare par décantation de l'eau sulfurique. Cette pâte est complète-

ment soluble dans l'eau d'où on peut à nouveau la séparer par addition de sel. L'indice d'iode est passé à 170.

Il ne semble pas qu'il y ait eu hydratation de l'huile, mais sulfonation, la coloration noirâtre étant due à une carbonisation légère.

Cette huile sulfonée pourrait trouver un débouché dans la teinture, comme huile pour rouge turc où il est nécessaire d'avoir un produit composé presque exclusivement d'acides gras non saturés (42) et par conséquent susceptible de s'oxyder. L'huile d'isano sulfonée, malgré son indice d'iode élevé n'est pas siccative, mais s'oxyde néanmoins. Son utilisation dans cette branche d'industrie est liée à la difficulté de préparation.

Les sels d'ammonium ou de sodium ne s'émulsionnent pas avec l'eau comme les sulforicines de sodium ou d'ammonium.

Catalyse par les sels de mercure et l'acide sulfurique.

En présence de sulfate mercurique et avec de l'acide sulfurique plus ou moins concentré, à froid ou à l'ébullition, nous n'avons pu obtenir l'hydratation de l'huile d'isano. La faible diminution de l'indice d'iode que nous avons eue provient soit d'une carbonisation partielle, soit de l'action de la température (durée du maintien à l'ébullition).

Conclusion : Les essais que nous avons effectués ont permis de montrer que l'huile d'isano pouvait être employée dans la confection des peintures, en mélange avec des huiles siccatives ou semi-siccatives dont elle améliore nettement la siccativité et la résistance à l'eau. Elle peut également être utilisée pour la fabrication des vernis par cuisson de mélanges d'huile d'isano avec d'autres huiles ou résines ; on obtient de bons produits dont les qualités essentielles sont la vitesse de séchage, la dureté de la pellicule, la résistance à l'eau. L'emploi du mélange isano-pépins de raisin ouvre à cette dernière huile de nouveaux horizons en raison des qualités améliorées obtenues lors de la cuisson avec l'huile d'isano.

La fabrication d'émaux à haute résistance aux acides et aux alcalis trouve dans l'huile d'isano un nouveau produit de base.

L'huile d'isano, traitée par le chlorure de soufre, a son utilisation comme factice dans l'industrie du caoutchouc, les mélanges obtenus sont plus résistants et vieillissent moins vite que ceux obtenus au départ d'autres huiles.

Notons qu'une standolie mixte isano-lin, renommée pour sa vitesse de séchage, sa dureté et sa grande résistance à l'eau est fabriquée industriellement et se trouve dans le commerce sous le nom de « Landoïl ».

Nous n'avons pu transformer, par l'hydrogénation catalytique, les liaisons acétyléniques en liaisons éthyléniques, mais en appliquant la technique de Bourguel (43) (44), hydrogénation avec le palladium colloïdal, peut-être sera-t-il possible d'obtenir une huile contenant un acide à deux doubles liaisons conjuguées et une double liaison isolée et de déterminer l'influence de cette dernière double liaison sur les qualités du triénol obtenu.

CONCLUSION

Nous allons résumer pour terminer les principaux résultats obtenus au cours de nos travaux.

I. *Extraction de l'huile.* — A cause des difficultés de filtration et pour éviter les transformations dues à une température élevée, il est préférable d'extraire l'huile par des solvants organiques à bas point d'ébullition. Lorsque l'huile est destinée à être utilisée en mélange avec d'autres huiles, on peut faire une pression à froid suivie d'une extraction. Les mélanges d'isano-autres huiles se filtrent aisément et il est possible de préparer directement ces mélanges.

II. *Etude de l'huile d'isano.* — Les méthodes utilisées pour déterminer l'indice d'iode de l'huile, ou des produits qui en dérivent, sont longues et incertaines. La mesure de cet indice par la méthode des plaques (indice d'iode bromométrique) permet d'obtenir rapidement le chiffre exact et de suivre toutes les variations qui se produisent au cours des traitements de l'huile.

III. *Examen de l'acide isanique.* — Nous avons montré que les acides gras totaux de l'huile d'isano contenaient une forte proportion d'un acide particulier « l'acide isanique » diactylénique-éthylénique ; nous avons trouvé que cette teneur était de 73 %.

La présence de ces liaisons non saturées explique le comportement de l'huile aux températures élevées et nous pensons avoir montré le processus de décomposition à la chaleur ; enfin, nous avons déterminé le poids moléculaire de l'acide isanique.

IV. *Action de la chaleur.* — Lorsqu'on chauffe l'huile d'isano, il est très dangereux de dépasser 220°. A plus haute température, on a en quelques minutes gélification complète et si la température dépasse 237°, on a réaction violente avec cokéification et parfois explosion.

Le chauffage très prolongé à 200° conduit à la formation de produits résinoïdes.

V. *Utilisation de l'huile d'isano.*

a) Les courbes de séchage des mélanges isano-lin ont montré le gros avantage d'utiliser de tels mélanges : séchage plus rapide, pellicules plus dures, meilleure résistance à l'eau, moindre variation de poids.

Les huiles non siccatives acquièrent la propriété de former un film.

b) La cuisson des mélanges d'huile d'isano avec d'autres huiles donne presque toujours des produits nouveaux ayant acquis de meilleures propriétés, surtout en ce qui concerne le séchage, la dureté, la résistance aux agents atmosphériques. Un inconvénient : la couleur.

c) L'huile d'isano améliorant les qualités de l'huile de pépins de raisin, il sera possible d'étendre l'utilisation de cette huile et d'en favoriser la production.

d) La cuisson avec les résines donne de bons produits ; on peut envisager l'utilisation des acides gras d'isano dans la fabrication des résines glycérophtaliques pour les produits destinés à être cuits au four.

e) L'huile d'isano préalablement chauffée à 200° jusqu'à fort épaissement peut être utilisée comme émail au four en donnant des produits résistant aux agents chimiques acides ou alcalins.

f) L'hydrogénation catalytique n'a donné que des produits non siccatifs, comme le faisait prévoir l'hydrogénation de l'acide isanique. L'hydratation catalytique n'a pas donné de résultats positifs ; peut être pourrait-on retenir la sulfonation.

Nous croyons que l'huile d'isano est destinée à prendre dans la technique des peintures et vernis la place que ses qualités spéciales doivent lui conférer. L'exploitation rationnelle des territoires où l'on pourrait récolter les noix permettrait d'utiliser chaque année un tonnage important d'huile.

N'oublions pas que les noix d'isano sont récoltées dans nos colonies et que c'est un devoir national que d'aider et de favoriser le développement et l'emploi de l'huile d'isano.

BIBLIOGRAPHIE

1. HÉBERT et HEIM. *Bull. Soc. Chim.*, XV, blz 941, 1896.
2. H. JUMELLE. *Les huiles végétales*, J.-B. Baillière, 1921.
3. CASTILLE. *Ann. Chim.*, 543, 104, 1939.
4. HÉBERT et HEIM (H. Jumelle, *Les huiles végétales*, p. 369).
5. IMPÉRIAL INSTITUTE (H. Jumelle, *loc. cit.*).
6. CASTILLE. Thèse Institut pharmaceutique de l'Université de Louvain, 1939.
7. P. LÉVY. *Recherches et Inventions*, janvier 1939, N° 277.
8. P. LÉVY. *Comptes rendus* 1933, t. 196, p. 549.
9. LEWKOWITSCH. *Journ. Soc. Chem. ind.*, 1897, 503.
10. CASTILLE. Thèse, *loc. cit.*
11. MORAWSKI et DEMSKI. (E. Bontoux et J. Lewkowitsch, t. I, p. 667).
12. ALLEN et THOMSON. (E. Bontoux et J. Lewkowitsch, t. I, p. 669).
13. LEYS. *Journ. Pharm. Chim.*, 1912, V, 577 ; 1925, I, 417.
14. CASTILLE. Thèse, *loc. cit.*
15. BERTRAM. *Journal de l'industrie allemande des graisses*, 45, 733, 1925.
16. CASTILLE *loc. cit.*
17. HÉBERT. *Bull. Soc. Chim.* (3), XV, blz 941, 1896.
18. BÖCKENOGEN. *Fette und Seifen*, 44, 1937.
19. CASTILLE. *Ann. Chim.*, 543, 104, 1939.
20. Alph. STEGER et J. van LOON. *Fette und Seifen*, 44, 1937 et *Recueil Trav. Chim. des Pays-Bas*, t. 59, 12 décembre 1940.
21. E. BONTOUX et J. LEWKOWITSCH. *Huiles, graisses, cire*, t. I, p. 788.
22. E. BONTOUX et J. LEWKOWITSCH, t. I, p. 783.
23. DE WAELE. *Analyst*, 1914, 389.
24. A. STEGER et J. VAN LOON. *Fette und Seifen*, 44, 243, 1937.
25. A. CASTILLE. *Ann. Chim.*, 543, 104, 1939.
26. BOECKENOGEN. *Fette und Seifen*, 44, 344, 1937.
27. A. STEGER et J. VAN LOON. *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 59, 12 décembre 1940.
28. A. CASTILLE. *Bull. Soc. Chim. belge*, 46, 1937.
29. CASTILLE. *loc. cit.*
30. HÉBERT. *loc. cit.*
31. Y. DOUCET. Thèse Fac. Sc., Paris 1942.
32. CASTILLE, *loc. cit.*
33. R. LESPIAU. *Chimie organique* V. Grignard, t. III, p. 184.
34. CASTILLE. *loc. cit.*
35. BAEYER. *Ber.* 1885, 18, 677 et 2269.

36. R. TRUCHET. *Chimie organique* V. Grignard, t. IX, p. 472.
 37. LESPIAU et VAVON. C. R. 1909, 148, 1332.
 38. Brevet français Gr. 14 Cl. 2 N° 856657.
 39. A. HÉBERT. *Bull. Soc. Chim.*, 3, XV, blz 936, 1896.
 40. Brevet français Gr. 14 Cl. 2 N° 838796.
 41. BEHAL. *Bull. Soc. Chim.*, 1887, 47, 33.
 42. R. ERSHAM-SAMUEL. *La fabrication des savons industriels*, p. 207.
 43. BOURGUEL. *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 180, 753.
 44. BOURGUEL. *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1076.
 45. R. LESPIAU. *Chimie organique* V. Grignard, t. III, p. 184.
 46. R. LESPIAU. *Chimie organique* V. Grignard, t. III, p. 148.
 47. DOCUMENTATION NOURYLANDE.
 48. FAHRION. *Chem. Ztg.*, 1904, 28, 1196.
 49. PARKS KELLEY. *J.A.C.S.*, 1925, 48, 1508.
 50. BERLANDE. *Bull. Soc. Chim.*, 1923 (4), 33, 468.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION : Historique de l'huile d'isano.....	7
PREMIÈRE PARTIE. — Etude de l'huile d'isano	9
CHAPITRE — I. Etude des noix d'isano	9
— II. — Extraction et purification de l'huile	10
— III. — Examen de l'huile d'isano	13
A. Constantes physiques.....	13
B. Constantes chimiques	16
CHAPITRE IV. — Séparation et examen de l'acide isanique ..	23
A. Méthodes de séparation	23
B. Constantes de l'acide isanique	25
C. Hydrogénation catalytique.....	28
D. Transformations par la chaleur	31
CHAPITRE V. — Conclusion	41
DEUXIÈME PARTIE. — Etude et applications industrielles ...	43
CHAPITRE I. — Action de la chaleur sur l'huile d'isano, action de l'oxygène, du soufre, du chlorure de soufre.	45
CHAPITRE II. — Utilisation de l'huile d'isano	53
A. Sans cuisson. Mélanges avec les huiles siccatives, demi-siccatives, non siccatives.....	53
B. I. Avec cuisson et addition de siccatifs.....	62
II. Avec cuisson et addition de produits susceptibles de diminuer l'action brutale de la chaleur.....	62
1 ^o Solvants	62
2 ^o Autres huiles	63
3 ^o Résines	77
C. Transformations catalytiques : hydrogénation.....	78
hydratation	80
CONCLUSION	83
BIBLIOGRAPHIE	85

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

le deutérium

Vu et approuvé :

Paris, le 30 Novembre 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

GILBERT GIDEL.

